Untersuchungen über die Wirkungen des Aluminiums auf Wasserpflanzen

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt von

Ferdinand Brambring

aus Remagen

Mit 7 Textfiguren

Leipzig

Verlag von Gebrüder Borntraeger

1930

Untersuchungen über die Wirkungen des Aluminiums auf Wasserpflanzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt von

Ferdinand Brambring

aus Remagen

Mit 7 Textfiguren

Leipzig

Verlag von Gebrüder Borntraeger

1930

Berichterstatter:
Professor Dr. H. Fitting

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik. Bd. 73. Heft 2/3.
Gebrüder Borntraeger, Leipzig

Einleitung.

Der Einfluß der Metalle und ihrer Verbindungen auf pflanzliche Zellen ist schon lange und oft der Gegenstand physiologischer Untersuchungen gewesen. In ihren Bereich wurden vornehmlich die Alkali-, Erdalkali- und Schwermetalle gezogen, d. h. vor allem solche Metallkationen, die, abgesehen von den Schwermetallsalzen, mit den Pflanzen ständig in Berührung kommen. Um so verwunderlicher erscheint es, daß ein in unserer Erdkruste so außerordentlich stark verbreitetes Metall wie das Aluminium erst verhältnismäßig spät eine eingehendere Beachtung fand. Neben den englischen Forschern Langworthy und Austen (1904), die sich darauf beschränkt haben, das Aluminiumvorkommen in einer Reihe von Pflanzen nachzuweisen, war es zuerst Rothert (1906), der die Einwirkungen des Aluminiumions auf die Pflanze zu erforschen suchte. Nach ihm soll die Anwesenheit dieses Metalles in der Pflanzenzelle keine seltene Ausnahme sein; es soll nur deshalb vielfach in ihr fehlen, weil das Aluminium in der Bodenflüssigkeit wenig löslich zu sein scheint. Dafür sprach die Tatsache, daß alle von ihm untersuchten Pflanzen, denen er Aluminium in wasserlöslicher Form bot, dieses Metall aufnahmen. Geringe Aluminiummengen sollen dabei das Wachstum stimulieren, größere Mengen dagegen auf die Pflanze tödlich wirken. An diese Untersuchungen schließen sich die eingehenderen von Fluri (1909) und Szücs (1913) an. Beide Forscher kommen im Prinzip zu dem gleichen Resultat

wie Rothert, suchen aber die Aluminiumwirkungen in ganz entgegengesetzten Richtungen. Sie fanden, daß sich Pflanzenzellen nach voraufgegangener Behandlung mit einer Aluminiumsalzlösung nicht mehr plasmolysieren lassen, daß dagegen in anthozyanhaltigen Zellen und in solchen ungefärbten Zellen, die mit Harnstoff, Zucker oder Glyzerin vorbehandelt worden sind, diese typische Aluminiumwirkung unterbleibt. Fluri sieht in dem Ausbleiben der Plasmolyse eine Permeabilitätserhöhung des Plasmas. Szücs dagegen will das Ausbleiben der Plasmolyse mit einer, durch die voraufgegangene Aluminiumeinwirkung hervorgerufenen Plasmaversteifung erklären. Nach längerer Einwirkung des Metallsalzes soll diese Versteifung merkwürdigerweise wieder verschwinden, und alsdann Plasmolyse wieder gelingen. Die Aluminiumsalze sollen dabei ähnlich wie die Schwermetallsalze wirken, die zunächst eine Erstarrung und alsdann eine Auflösung bezw. Fällung der Plasmakolloide bewirken. Eine besondere Stütze seiner Hypothese glaubt Szücs in dem Ausbleiben der Protoplastenumlagerung bei zentrifugierten *Spirogyra*-Fäden nach Vorbehandlung mit Aluminiumsalzen gefunden zu haben. Eine andere Arbeit von Szücs (1913) behandelt die antagonistischen Wirkungen des Aluminiums, dem als stets dreiwertig auftretendem Metall eine stark entgiftende Wirkung gegenüber Kupfersalzen und Chininchlorid zukommen soll. Dieser Antagonismus des Aluminiums wird in seiner Größe mit anderen Metallen verglichen. Dabei ergibt sich die Kationenreihe Al, Ca, K, die in gleicher Reihenfolge auch die steigende Eigengiftigkeit dieser Metallionen darstellen soll. Mißbach (1928) kommt zu ähnlichen Befunden wie Szücs. Gleiches gilt für die Beobachtungen von E. G. Pringsheim (1924) an Epidermiszellen von *Rhoeo discolor*. Wir finden aber insofern bei Mißbach und Pringsheim einen Gegensatz zu Szücs, als dieser eine „Versteifung“ des Plasmas bis zur Unmöglichkeit der Plasmolyse, jene lediglich eine gewisse Viskositätserhöhung des Plasmas gefunden haben wollen. Nach den mannigfaltigsten Gesichtspunkten behandelt Stoklasa (1922) das Aluminiumproblem. Das Ergebnis seiner Untersuchungen läßt sich im wesentlichen dahin zusammenfassen, daß das Aluminium ein für viele Pflanzen unentbehrliches Metall sein soll.

Sehr beachtenswert und für die Frage der Aluminiumwirkungen auf Pflanzen von großer Bedeutung sind die Beobachtungen von Fabers (1925) an den Kraterpflanzen Javas. Schon früher hatte man festgestellt, daß manche Pflanzen, so vor allem *Lycopodium*-

und *Symplocos*-Arten große Mengen Aluminium zu speichern vermögen. Das gleiche stellt dieser Forscher für alle Solfatarenpflanzen fest, zu denen der Hauptsache nach *Vaccinium*-, *Erica*- und *Rhododendron*-Arten gehören. Diese Gewächse vermögen auch sehr starke Aluminiumkonzentrationen zu ertragen und sollen kümmern, wenn ihnen dieses Metall entzogen wird.

Die Fragestellungen in dem Aluminiumproblem wurden mit dem Augenblick ganz verändert, als die Giftwirkungen der Wasserstoffionen erkannt und ihre quantitative Bestimmung auf elektrometrischem und kolorimetrischem Wege möglich geworden war. Nunmehr galt es vor allem einmal festzustellen, ob in den stets sauren Aluminiumsalzlösungen wirklich das Metallkation Aluminium oder nicht vielmehr die Wasserstoffionen der wirkende Faktor sind; dabei bleibt noch besonders zu berücksichtigen, daß sich die Aluminiumionen und die relativ große Wasserstoffionenkonzentration voneinander nicht trennen lassen, ausgenommen vielleicht in sehr schwachen Aluminiumsalzlösungen und bei komplexen Aluminiumsalzen. Unter Berücksichtigung solcher Überlegungen stellten nunmehr Conner u. O. H. Sears (1922), Hardy (1926), F. T. Mc Lean u. B. E. Gilbert (1927), A. W. Blair u. A. L. Prince (1927) Untersuchungen an. Diese Forscher sind dabei zu dem Schluß gekommen, daß sämtliche Giftwirkungen in Aluminiumsalzlösungen bezw. sauren Böden den Aluminiumionen zuzuschreiben seien. Auch Mevius (1928) glaubt die Wurzelschädigungen der Esparsette und von *Pinus Pinaster* dem Aluminium zuschreiben zu müssen; dieses Metallion soll in sauren Böden die ungünstigen Wirkungen der Wasserstoffionen noch verstärken. Nach seinen Untersuchungen kommt dem Aluminium in sehr hohen Verdünnungen keine stimulierende Wirkung zu. Demgegenüber sieht Line (1926) den schädlichen Einfluß der Aluminiumsalze in ihrer hohen Wasserstoffionenkonzentration; ja Sommer (1926) hält sogar das Aluminium zur normalen Entwicklung der Hirse für erforderlich, und Haas (1927) behauptet das Gleiche für die Orange. Auch Bohlmann (1926) stellt auf Grund seiner Versuche an Kulturgewächsen jegliche Aluminiumgiftwirkung in Abrede; die schädigenden Einflüsse der Aluminiumsalzlösungen glaubt er allein ihrer hohen Wasserstoffionenkonzentration zuschreiben zu müssen.

In Anbetracht so widersprechender Ergebnisse erschien es wichtig, das Aluminiumproblem nochmals aufzugreifen und zum

Gegenstande eingehender Untersuchungen zu machen. Die Beobachtungen von Kappen (1925) und seinen Mitarbeitern über die Austauschazidität, wodurch freie Aluminiumionen ins Bodenwasser übergehen, welche die schädlichen Wirkungen saurer Böden zur Folge haben sollen, vermochten diesen Anreiz nur noch zu erhöhen. Vor allem schien es erforderlich, die Frage gründlicher als bisher zu klären, ob die toxischen Wirkungen der Aluminiumsalze von den Aluminium- oder von den Wasserstoffionen ausgehen. Dabei ergab es sich im Verlaufe dieser Untersuchungen ganz von selbst, daß auch andere Metallkationen mit den Aluminiumionen verglichen, und daß außerdem auch die Anionenwirkungen beachtet werden mußten.

Abschnitt I.

Methodisches.

Unsere Untersuchungen gingen von einer Nachprüfung der merkwürdigen Szücsschen Angaben aus. Danach sollen Aluminiumionen anfänglich eine Erstarrung und später eine Auflockerung des Plasmas hervorrufen, ohne dieses abzutöten. Die zeitweise Erstarrung des Plasmas soll soweit gehen, daß eine Plasmolyse der Zellen vorübergehend nicht mehr möglich ist. Diese Aluminiumwirkungen wurden an den submersen Wasserpflanzen *Vallisneria spiralis*, *Elodea densa* und einer mehrbändrigen *Spirogyra* beobachtet. Auf Grund der Erfahrungen, die Fitting (1927) gelegentlich bei seinen Untersuchungen über die Plasmaströmung in *Vallisneria*- und *Elodea*-Blättern machte, wurde der Verdacht rege, daß bei den Versuchspflanzen Fluris und Szücs' die Zellen, die sich nicht mehr plasmolysieren ließen, durch Aluminiumsalzlösungen abgetötet worden sind, ohne daß die genannten Forscher dies bemerkt haben. Fitting war es nämlich aufgefallen, daß es sowohl bei *Elodea* als auch bei *Vallisneria* ohne weiteres überhaupt nicht möglich ist, den toten von dem lebenden Zustand sicher zu unterscheiden. Um die Szücsschen Versuche nachprüfen zu können, war es daher zunächst vor allem nötig, Methoden ausfindig zu machen, die eine Einsicht ermöglichten, ob die Zellen nicht abgetötet worden waren. Einerseits diente uns dazu die Plasmolyse, die bekanntlich in toten Zellen sich nicht mehr ausführen läßt, weil die Permeabilität der toten Plasmahäute allzu stark erhöht ist. Als

Plasmolytika wurden von uns zunächst $\frac{n}{2}$ Saccharoselösungen und die Brennersche Lösung verwendet; später wurde durchweg mit $\frac{n}{2}$ Kalisalpeterlösungen plasmolysiert. Da aber, wie schon erwähnt, Szücs behauptet, daß unter dem Einfluß des Aluminiums selbst in lebenden Zellen infolge der von ihm hypothetisch angenommenen, aber nicht bewiesenen Versteifung des Plasmas die Plasmolyse nicht mehr gelingt, genügte das Ausbleiben der Plasmolyse allein offenbar noch nicht, um ein ganz sicheres Urteil über den Zustand der Protoplasten zu gewinnen. Es lag nahe, als weiteres Kennzeichen für den toten oder lebenden Zustand der Zellen ihr Speicherungsvermögen für Methylenblau zu verwenden. Bekanntlich verdankt man Pfeffer (1886) den Nachweis, daß lebende Zellen von Wasserpflanzen, z. B. von *Elodea* und *Vallisneria*, größere Mengen dieses Farbstoffes aus verdünnten Lösungen zu speichern vermögen und zwar dadurch, daß die endosmierenden Farbstoffmoleküle von noch unbekannten Zellsaftstoffen (gerbstoffartiger Natur?) ausgefällt werden. Sterben die Zellen ab, so exosmieren diese Zellsaftstoffe durch die durchlässig gewordenen Plasmahäute, und die Farbstoffspeicherung hört auf. Außerdem findet bei lebenden Zellen eine Farbstoffspeicherung nur im Zellsaft statt, während das Plasma und seine lebenden Einschlüsse, wie z. B. der Zellkern, ganz ungefärbt bleiben, worauf auch schon Pfeffer hingewiesen hat. In toten Zellen färben sich dagegen besonders der Zellkern und die übrigen Teile des Protoplasten in blauer Farbe an.

Blieb nun in Zellen die Plasmolyse und zugleich auch die Methylenblauspeicherung im Zellsaft aus, während die Zellkerne sich blau färbten, so war hiermit bewiesen, daß die Zellen abgetötet oder zum mindesten sehr schwer geschädigt waren. Auf diese Weise gelang es uns denn alsbald, festzustellen, daß in vielen Blättern Aluminiumsalzlösungen solcher Konzentrationen, wie sie vielfach Fluri und Szücs zu ihren Versuchen verwendet haben, in relativ kurzer Zeit den Tod der Zellen herbeiführen, so daß ihre Versuchsergebnisse zu weiter gar keinen Schlüssen berechtigen.

Nachdem dieser Nachweis gelungen war, lag es nahe, die gleichen Kennzeichen des eingetretenen Zelltodes weiter dazu zu verwenden, um die toxischen Faktoren in den Aluminiumsalzlösungen zu ermitteln. Geringe Störungen des normalen Zellebens und noch dazu quantitativ hinreichend scharf zu erfassen, würde

gewiß ungemein schwer sein. Bei sehr empfindlichen Versuchsobjekten, wie es die Blätter submerser Wasserpflanzen sind, schien es daher am ehesten unter Beachtung der denkbar schwersten Schädigung, d. h. der Abtötung, möglich, die Faktoren aufzufinden, von denen in den Aluminiumsalzlösungen die toxischen Wirkungen ausgehen. Als ständig wiederkehrende Regel haben wir bei allen unseren Versuchen gefunden, daß Plasmolyse nur in den Zellen noch möglich ist, die Methylenblau im Zellsaft noch zu speichern vermögen, und umgekehrt, daß in den Zellen, die nicht mehr plasmolysierbar sind, die Speicherung des Farbstoffes im Zellsaft unterbleibt, dagegen der Kern und das Plasma sich blau färben. Wir glauben daher bei ständiger Verknüpfung beider Methoden, die denn auch bei allen unseren Versuchen erfolgte, hinreichende Einblicke in die toxischen Wirkungen der geprüften Lösungen haben gewinnen zu können. Man könnte einwenden, daß, wenn auch Plasmolyse und Farbstoffspeicherung gut übereinstimmende Kennzeichen solcher tödlichen Schädigung sind, doch beide selbst zusammen noch nicht einwandfrei beweisen, daß die Zellen abgetötet sind. Soll doch die Behandlung der Zellen mit Aluminiumsalzlösungen eine Plasmaversteifung und zugleich nach Szücs eine Permeabilitätserniedrigung hervorrufen. Aus diesem Grunde könnte in solchen Zellen, trotzdem sie weiterleben, die Farbstoffanhäufung unterbleiben. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß das Methylenblau unabhängig vom Leben oder Tod des Plasmas auch in die mit Aluminiumverbindungen behandelten Zellen stets eindringt; denn es findet immer eine Farbstoffspeicherung oder eine Anfärbung von Kern und Plasma statt. Es bleibt noch zu bemerken, daß beim Übergang der Zelle vom Leben zum Tode manchmal die Farbstoffspeicherung nur schwach und die Plasmolyse als „Krampfplasmolyse“ eintrat. Solange aber keine Färbung des Kernes zu beobachten war und die Plasmolyse nicht ganz ausblieb, wurden die Zellen noch als lebend gerechnet. Solche schwächeren Farbstoffspeicherungen haben wir in den Tabellen mit dem Zeichen $\overline{\Pi}$ vermerkt, geringere Plasmolysierbarkeit mit dem Zeichen $\overline{\top}$.

1. Die Versuchspflanzen.

Als Versuchsobjekte fanden, wie bei Fluri und Szücs, ausschließlich Blätter submerser Wasserpflanzen Verwendung und zwar von *Elodea densa*, *E. canadensis*, *E. angustifolia* (Britton),

Vallisneria spiralis, *Hydrilla verticillata* und *Najas guadelupensis*[1]). Submerse Wasserpflanzen schienen für unsere Untersuchungen besonders gut geeignet, weil bei solchen der Ersatz des umgebenden Wassers durch Lösungen keine grundlegende Veränderung ihrer flüssigen Umwelt bedeutet, und die dargebotenen Salze am leichtesten durch die sehr zarte Kutikula einzudringen vermögen. Die Pflanzen stammten aus dem Bonner Botanischen Garten und zwar zum Teil aus Aquarien des Mangrovehauses, wo sie sich in Wasser von 25°—28° befanden, zum Teil aus dem offenen Warmbecken. Vereinzelt wurden die Objekte auch dem Schloßweiher entnommen. Die *Elodea angustifolia* wurde in einem Becken des Mooshauses gehalten. Die Sprosse, deren Blätter für Versuche entnommen werden sollten, wurden zunächst für mehrere Stunden in redestilliertes Wasser gelegt. Die Versuchsblätter wurden von ihnen mit einer Pinzette aus Stahl „Nirosta" vorsichtig abgelöst und durch vorsichtiges Abstreifen zwischen Daumen und Zeigefinger möglichst gereinigt. In die Einzellösungen kamen meist nicht mehr als 20 Blätter. Diese zur Konstanthaltung des p_h-Wertes eingehaltene Vorsichtsmaßnahme spielte weniger bei den Salz- als bei den Säurelösungen wegen deren starker Verdünnung und fehlender Pufferkapazität eine Rolle. Für zusammenhängende Versuchsreihen wurden die Pflanzen ein und demselben Standort entnommen.

2. Kennzeichen der Schädigung.

Unsere Beobachtungen über die Aufnahme und Speicherung des Farbstoffes Methylenblau, das stets in einer Konzentration 1 : 400000 verwendet wurde, in die Zellen der untersuchten Wasserpflanzen lassen sich im wesentlichen folgendermaßen zusammenfassen: Die Farbstoffaufnahme wurde mit Hilfe einer Wasserimmersion (Zeiß, D*) in Abständen während eines Zeitraumes von etwa 50 Stunden ermittelt. Bei *Elodea densa*, *E. canadensis*, *E. angustifolia*, *Vallisneria spiralis*, *Hydrilla verticillata* und *Najas guadelupensis* färbten sich im Zellsaftraum zunächst kleinste, in Brownscher Bewegung befindliche Körper. Diese Teilchen behielten anfangs ihre lebhafte Bewegung bei, be-

1) Die Pflanze geht im Bonner Botanischen Garten unter diesem Namen. Da sie noch nie geblüht hat, läßt sich die Richtigkeit nicht nachprüfen.

ruhigten sich alsdann aber allmählich, indem sie sich zu einem Häufchen zusammenballten. Derartige Häufchen lagen meistens in der Mitte der Zellen oder wurden von der Plasmaströmung an der Peripherie des Zellsaftraumes herumgeführt. Der weiterhin aufgenommene Farbstoff lagerte sich alsdann an diese Häufchen an; so kamen paketförmige, eckige Gebilde zustande, deren besondere Eigentümlichkeit es war, daß sie in fast jeder Zelle das genau gleiche Aussehen und die genau gleiche Größe besaßen. Fast in jeder Zelle lag jetzt ein tiefdunkelblauer, rechteckig geformter Körper. Schließlich ging die Farbstoffaufnahme so weit, daß das ganze Innere der Zelle mit blauer Farbe gefüllt und nur noch der schmale Plasmabelag in der Zelle ungefärbt war. Aber auch jetzt hörte die Farbstoffaufnahme noch nicht völlig auf, was daraus erhellte, daß die blaue Färbung an Dunkelheit noch zunahm. Das scheint für eine überaus gleichmäßige Farbstoffspeicherung in allen Zellen zu sprechen. Randzellen, die braun gefärbt, also abgestorben waren, nahmen dagegen keine sichtbaren Mengen des Farbstoffes in ihr Zellumen auf. Erst mit dem Höchstpunkt der Farbstoffspeicherung machte sich die Giftwirkung des Methylenblaus geltend: Die Zelle starb ab, infolgedessen trat allmählich eine Exosmose des Farbstoffes ein, insbesondere dann, wenn das Blatt in Wasser übertragen wurde. In der abgestorbenen, mit redestilliertem Wasser ausgewaschenen Zelle konnte nunmehr eine Blaufärbung des Kernes und teilweise auch des Plasmas beobachtet werden. Diese Kernfärbung trat aber regelmäßig erst nach dem Absterben des Protoplasten ein. In bereits v o r der Übertragung in die Methylenblaulösung abgestorbenen Zellen fand niemals Farbstoffspeicherung statt; hier färbte sich vielmehr nur sofort der Kern und vielfach auch zum Teil das Plasma. Die Speicherung des Methylenblaus in den Zellen ist also offenbar an Zellsaftstoffe gebunden, die nach dem Tode des Protoplasten infolge der Permeabilitätserhöhung der abgestorbenen Plasmahaut exosmieren. Tatsächlich konnten wir niemals mehr eine Farbstoffspeicherung in Zellen beobachten, die wir kurz zuvor mit kochendem Wasser, mit strömendem Wasserdampf, mit Leuchtgas und endlich mit Osmiumsäuredämpfen abgetötet hatten. Unser Bestreben war dabei, die Blätter so schnell wie möglich und, was für die Gase und Dämpfe zutrifft, ohne Verlust irgendwelcher Inhaltsbestandteile abzutöten. Solche abgetöteten Blätter zeigten trotz des Eindringens der Farbstofflösung in die Zellen in keinem Falle mehr

eine Farbstoffanhäufung, wohl dagegen eine Anfärbung der Kerne und teilweise auch des Plasmas. Diese Ergebnisse stimmen recht gut mit den Befunden Pfeffers überein. Auch er betont immer wieder die Unschädlichkeit schwacher Methylenblaulösungen, ihre Speicherung im Zellsaftraum, sowie eine Anfärbung der Kerne und des Plasmas als Symptom für die schwere Schädigung bezw. die Tötung der Zelle. Allerdings bedurfte die Frage noch weiterer Klärung, ob das Methylenblau auch noch in solchen lebenden Zellen gespeichert wird, die zuvor mit nicht tödlichen, relativ sauren Aluminiumsalzlösungen vorbehandelt worden waren. Pfeffer hatte ja beobachtet, daß Säuren, insbesondere Zitronensäure, eine Farbstoffspeicherung zu unterbinden vermögen. Allerdings scheint alsdann die Farbstofflösung sehr schwach sein zu müssen, was sowohl aus einer Bemerkung Pfeffers (S. 204), wie auch aus unseren Untersuchungen hervorgeht. Bei den in unseren Versuchen benutzten Blättern submerser Wasserpflanzen fand jedenfalls durchweg eine recht gute Farbstoffspeicherung statt, wenn auch nicht unerwähnt bleiben soll, daß diese sich in den völlig unvorbehandelten Zellen besser vollzog als in den zuvor mit Säuren oder Metallsalzlösungen behandelten Zellen.

3. Die Herstellung der Lösungen.

Sehr wesentlich war peinlichste Genauigkeit der Versuchsanordnung. Da schon geringste Beimengungen oder Verunreinigungen solche Metallsalzuntersuchungen stören können, fanden nur reinste Salze Verwendung, die von den Firmen Merck, Kahlbaum und Schuchardt als garantiert „purissima“ geliefert worden waren. Neben den anorganischen Aluminiumsalzen der Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure wurden die organischen der Wein- und Zitronensäure benutzt. Sämtliche Lösungen wurden als Normallösungen gebraucht, d. h. bei den Salzlösungen wurde der Gehalt der Metallkationen auf Wasserstoff = 1, und bei den Säurelösungen der Gehalt der Wasserstoffionen auf Wasserstoff = 1 bezogen. Dies geschah einmal, um (wenigstens in chemischer Hinsicht) eine Äquivalenz zu garantieren, und ferner, um die Unterschiede in den Salzkonzentrationen, wie sie bei molaren Lösungen gegeben wären, auf ein Minimum herabzudrücken. Solche Konzentrationsunterschiede können aber bei Wasserpflanzen von ausschlaggebender Bedeutung sein und mußten deshalb nach

Möglichkeit herabgemindert werden. Bei den Normallösungen sind die Konzentrationsunterschiede im Salzgehalt verschiedener Lösungen bedeutend geringer. Die Normallösungen boten daher gegenüber den sonst physiologisch zumeist benutzten molaren Lösungen den Vorteil, daß bei gleichem Aluminiumionengehalt aller gleich normalen Lösungen die Konzentrationsdifferenzen der Aluminiumsalze möglichst gering waren. So weit redestilliertes Wasser verwendet wurde, wurde es wiederholt in Destillationsapparaten nach Fitting (1927) destilliert, unter Anwendung aller von ihm angegebenen Vorsichtsmaßregeln; das erste und das letze Viertel des Destillates wurden verworfen.

Für die Versuche wurden nur neue Glasgefäße aus Jenenser Glas „20“ verwendet. Die Bechergläser und Kolben wurden zunächst mechanisch mit Sand und Bürste gereinigt, alsdann mit Salzsäure behandelt, dreimal mit Duisdorfer- und ebenso oft mit redestilliertem Wasser nachgewaschen und schließlich in strömendem, überhitztem Wasserdampf über einer für diesen Zweck besonders konstruierten Glasglocke ausgedampft. Das letzte Verfahren gestattete zugleich die Gläser ohne sonderliche Mühewaltung vor jedem Gebrauch zu sterilisieren. Die ausgedampften Gefäße wurden nochmals mit redestilliertem Wasser ausgeschwenkt und fanden alsdann Verwendung. Die Lösungen wurden durch Verdünnung von $^1/_1$ oder $^1/_{10}$ Normallösungen für jede Versuchsreihe frisch hergestellt. Die Verdünnungen füllten wir in ca. 65 ccm fassende Bechergläser, die, um Staub oder andersartige Verunreinigungen auszuschließen, in einen geräumigen, allseits geschlossenen Glaskasten gestellt wurden. Sämtliche Versuchsreihen blieben durchschnittlich 120 Stunden stehen, um eine Vergleichung aller Versuche zu ermöglichen; eine solche Versuchsdauer erwies sich nach den Ergebnissen der Vorversuche als zweckmäßig. Zu allen Versuchen wurden Kontrollversuche mit redestilliertem Wasser ausgeführt. Die Lösungen wurden täglich auf ihren p_h-Wert geprüft und alsdann gewechselt.

4. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Die p_h-Werte wurden durchweg auf elektrometrischem Wege gemessen. Anfangs wurde mit einer Wasserstoffplatinelektrode, später nur noch mit Chinhydron (Merck oder Kahlbaum) gearbeitet. Die zweite Stelle hinter dem Komma ist bei den an-

geführten p_h-Werten nicht unbedingt genau. Immerhin läßt die elektrometrische Methode eine Genauigkeit von $p_h \pm 0{,}05$ zu, so daß die an zweiter Stelle hinter dem Komma angeführten Zahlen doch gut orientierenden Charakter tragen. Der Akkumulator des Apparates wurde alle 3—4 Wochen durch einen neu aufgefüllten ersetzt. Seine E.M.K. wurde vor jeder Messung dadurch eingestellt, daß man durch Regulierung eines Vorschaltwiderstandes bei einer Stöpselung von 1018 Ohm gegen das Normalelement Stromlosigkeit herstellte. Außerdem wurde vor jeder Messung die E.M.K. mit Hilfe einer Standardazetatlösung von konstantem p_h-Wert nachgeprüft. Die p_h-Werte wurden nach den bekannten Methoden berechnet (Michaelis 1926). Die alkalischen p_h-Werte wurden dagegen ausschließlich mit Farbstoffindikatoren ermittelt. Übrigens diente letztere Methode auch dazu, von Zeit zu Zeit die mit der elektrometrischen Methode gemessenen p_h-Werte zu kontrollieren.

5. Die Prüfung des Zustandes der Versuchsblätter.

Vor jedem Becherglase befanden sich zwei kleine Deckelgläschen, von denen das eine das Plasmolytikum, das andere die Methylenblaulösung enthielt. Als Plasmolytika wurden anfangs neben einer $\frac{n}{2}$ Kalisalpeterlösung eine $\frac{n}{2}$ Saccharoselösung und die von Karzel empfohlene Brennersche Lösung, später dagegen lediglich $\frac{n}{2}$ Kalisalpeterlösung benutzt. Die Methylenblaulösung war bei allen Versuchen 1 : 400000. Die mit einer Nirosta-Stahlpinzette aus den Versuchslösungen herausgenommenen Blätter wurden durch leichtes Abstreifen am Becherglasrande von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und in das Plasmolytikum bezw. die Farbstofflösung gebracht. Die Plasmolyse beobachteten wir nach etwa 30 Minuten, die Farbstoffanhäufung bezw. die Kern- und Plasmafärbung nach rund 24 Stunden. Die Ergebnisse wurden in Bruchteilen ganzer Zahlen ausgedrückt. Zum Verständnis der Tabellen sei folgendes vorausgeschickt: Bei der Zeitangabe bedeutet St. = Stunden. Die Buchstaben unter den Zeitangaben bedeuten P. = Plasmolyse, F. = Farbstoffspeicherung. + bedeuten Plasmolyse bezw. Farbstoffspeicherung in allen Zellen, — vollständiger Tod, also keine Zelle ist plasmolysiert oder hat Farbstoff gespeichert. Zwischen + und — sind die Zahlenwerte von 9

bis einschließlich 1 Verhältniszahlen lebender zu toten Zellen, entsprechend folgenden Brüchen:

$^{10}/_{10}$ (+) = 10 = +	$^{1}/_{2}$ (+) = 5
$^{9}/_{10}$ (+) = 9	$^{2}/_{5}$ (+) = 4
$^{4}/_{5}$ (+) = 8	$^{1}/_{3}$ (+) = 3
$^{3}/_{4}$ (+) u. $^{2}/_{3}$ (+) = 7	$^{1}/_{4}$ (+) u. $^{1}/_{5}$ (+) = 2
$^{3}/_{5}$ (+) = 6	$^{1}/_{10}$ (+) = 1
$^{0}/_{10}$ (+) = 0 = —	

Um ein Beispiel herauszugreifen: $^{3}/_{5}$ (+) besagt, daß in dem betreffenden Blatt noch rund $^{3}/_{5}$ aller Zellen plasmolysiert waren bezw. Farbstoff gespeichert hatten; in unseren Tabellen ist dies mit der Zahl „6“ ausgedrückt. Fallende Zahlen bedeuten also Zunahme der Schädigung.

6. Fehlerquellen.

Wir haben uns bemüht, relativ wenige, aber möglichst gleich alte und gleich große Blätter in die Lösungen zu bringen. Eine zu große Blattzahl veränderte nämlich bei unseren Versuchen zu schnell den p_h-Wert, insbesondere den der Säurelösungen. Fehler, die durch Veränderung des p_h-Wertes hätten entstehen können, wurden durch häufige, täglich einmalige Nachprüfung der Wasserstoffzahl und 24stündiges Wechseln der Lösungen so gut wie ausgeschaltet. Eine gewisse Fehlerquelle liegt in der verschiedenen Empfindlichkeit der Blätter. Deshalb wurden alle Versuche mehrere Male unter variierten Versuchsbedingungen wiederholt.

Abschnitt II.

Die Versuche.

1. Nachprüfung der Versuche von Szücs.

Es wurde eine Reihe von Aluminiumsalzlösungen mit redestilliertem Wasser und eine zweite mit unserem Duisdorfer Leitungswasser hergestellt. Duisdorfer Wasser ist nach seiner chemischen Zusammensetzung ein für biologische Untersuchungen sehr brauchbares Quellwasser mit einem Kalziumgehalt von nur etwa 50 mg

im Liter. Auf seine gute Verwendbarkeit hat Fitting wiederholt (z. B. 1925) hingewiesen. Versuchsobjekt war *Elodea angustifolia*, die auch um diese Jahreszeit (Januar) recht gut im Mooshaus des Botanischen Gartens gedieh. In jede Lösung wurden 24 Blätter gebracht. In Abständen wurden jedesmal zwei Blätter den Lösungen entnommen, durch leichtes Abstreifen am Becherglasrande von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und davon je eins in das Plasmolytikum und die Farbstofflösung gebracht. Eine größere Anzahl von Blättern in die Lösungen zu legen wurde wegen der damit verbundenen Gefahr einer p_h-Verschiebung vermieden. Solche Versuche haben wir mit mehreren Aluminiumsalzen, in diesem Falle mit Aluminiumsulfat und Nitrat, durchgeführt. Da beide Aluminiumsalzlösungen das gleiche Ergebnis hatten, sind in der Tabelle 1 nur die Versuche mit Aluminiumnitrat angeführt worden. In der Tabelle scheinen von den 24 Blättern nur 18 berücksichtigt zu sein; die übrigen 6 waren Reserveblätter, die in zweifelhaften Fällen zur Beobachtung herangezogen wurden. Meist war das aber nicht notwendig, und deshalb wurden diese erst bei den drei letzten Bestimmungen mit untersucht, so daß diese Zahlen Mittelwerte aus je zwei Blättern darstellen.

Szücs fand bei seinen Untersuchungen, daß die Zellen nach kurzer Dauer der Aluminiumeinwirkung sich nicht mehr plasmolysieren ließen. Im Widerspruch dazu konnten wir aber sowohl bei ganz kurzer wie auch bei längerer Dauer des Aluminiumbades stets noch gute Plasmolyse beobachten. Wo diese schließlich nicht mehr eintrat, unterblieb auch die Farbstoffspeicherung, während sich der Kern blau färbte; der Protoplast war also abgestorben. Deplasmolyse ist durchweg nur dort noch möglich, wo alle Zellen eines Blattes gut plasmolysiert sind und noch nicht die geringste sichtbare Schädigung zeigen. Wo das aber der Fall war, also bei „Krampfplasmolyse“, und selbst dort, wo das Blatt stellenweise noch Farbstoff speicherte, trat eine Deplasmolyse nicht mehr ein. Diese Beobachtung gab den Anlaß, die Deplasmolyse in den späteren Versuchen nicht mehr zu berücksichtigen.

Eine Vergleichung zwischen den Versuchsergebnissen mit redestilliertem und Duisdorfer Wasser zeigt eine längere Lebensdauer der Blätter in den mit letzterem Wasser hergestellten Aluminiumsalzlösungen. Es gibt hierfür drei Erklärungsmöglichkeiten, zwischen denen sich zunächst keine Entscheidung treffen läßt. Einmal nämlich kann man annehmen, daß das im Duisdorfer

Tabelle

Zeit: 13. I. 28—15. I. 28. Versuchsobjekt: $Al(NO_3)_3$

Lösungen hergestellt mit redest. Wasser!

Konzentr. der Lösungen	p_h	1/4 St.		1/2 St.		1 St.		3 St.		5 St.		12 St.		18 St.		21 St.		24 St.	
		P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
0,09 n	3,37	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
0,12 n	3,32	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	1	—	—	—
0,15 n	3,25	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	1	—	2	—	—
0,18 n	3,19	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	8	8	—	—	—	—	—	—

Wasser enthaltene Kalzium entgiftend gewirkt hat. Weiter besteht die Möglichkeit, daß die geringere Wasserstoffionenkonzentration der Duisdorfer Reihe (siehe p_h-Werte in Tab. 1) die längere Lebensfähigkeit bedingt hat. Schließlich können auch beide Faktoren gemeinsam gewirkt haben. Alle diese Versuche lehren, daß die Zellen, die sich in den Flurischen und Szücsschen Versuchen nicht mehr plasmolysieren ließen, höchstwahrscheinlich abgestorben waren, ohne daß beide Forscher dies bemerkt haben.

Ob die in diesen Versuchen beobachteten tödlichen Schädigungen den Aluminium- oder den Wasserstoffionen zuzuschreiben sind, läßt sich noch nicht beurteilen. Dazu war es erforderlich, beide Faktoren womöglich voneinander zu trennen.

2. Hauptversuche.

a) Versuche mit einfachen Aluminiumsalzlösungen.

Da also die Aluminiumwirkung sich nur unter weitestgehender Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration studieren läßt, wurde bei den nächsten Versuchen an Stelle des Duisdorfer Wassers als Lösungsmittel für die Aluminiumsalze Bonner Leitungswasser genommen, das einen bedeutend höheren Kalziumgehalt aufweist. Daneben stellten wir zum Vergleich dieselben Aluminiumsalzkonzentrationen mit redestilliertem Wasser her. Versuchsobjekt war *Elodea angustifolia*. Die Anordnung der Versuche war die gleiche wie bei den Vorversuchen. In die Einzellösungen kamen ausnahmsweise 36 Blätter; davon wurden je vier in Abständen den Aluminium-

1.

Elodea angustifolia.

Lösungen hergestellt mit Duisdorfer Leitungswasser!

p_h	$^1/_4$ St.		$^1/_2$ St.		1 St.		3 St.		5 St.		12 St.		18 St.		21 St.		24 St.	
	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
3,55	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	7	8	8	6	—	—
3,44	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	8	8	—	—
3,40	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	8	8	8	8	—	—
3,34	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	7	—	—	—	—	—	—

lösungen entnommen und auf Schädigungen untersucht, so daß jede Angabe für Plasmolyse und Farbstoffspeicherung einem Mittelwert aus je zwei Blättern entspricht. Fünf Aluminiumsalze fanden Verwendung und zwar: Aluminiumchlorid, -nitrat, -sulfat, -zitrat und -tartrat. Die p_h-Werte wurden in allen fünf Reihen mit Hilfe einer Platinwasserstoffelektrode bestimmt, um möglichst genaue Werte zu erzielen. Es stellte sich aber bald heraus, daß dieses Verfahren ebenso umständlich wie zeitraubend war, und daß, falls nicht alle Umstände genau berücksichtigt wurden, die gefundenen Werte an Genauigkeit eher hinter denen mit Chinhydron bestimmten zurückblieben, als diese übertrafen. Deshalb wurde in der Folge die p_h-Bestimmung stets nur noch mit Chinhydron ausgeführt. Im vorliegendem Falle ist die zweite Stelle hinter dem Komma nicht berücksichtigt worden, da ihre Genauigkeit nicht einwandfrei feststand. Da auch hier wieder alle Versuche im wesentlichen das gleiche Bild zeigten, sind nur die Ergebnisse für ein anorganisches und ein organisches Aluminiumsalz angeführt (s. Tab. 2 u. 3).

Vergleicht man die p_h-Werte der Aluminiumsulfatlösungen, so sieht man, daß die Wasserstoffionenkonzentration in den Lösungen, die mit redestilliertem Wasser angesetzt worden waren, mit der fallenden Salzkonzentration der Normallösungen langsam abnimmt, daß dagegen bei den Lösungen mit Bonner Leitungswasser zwischen 0,024 n und 0,006 n ein starker p_h-Sprung auftritt. Ein Gleiches beobachteten wir bei den anderen mit Bonner Leitungswasser hergestellten Aluminiumsalzlösungen. Wir müssen zum Verständnis dieses p_h-Sprunges versuchen, den chemischen Vorgängen, die sich

Tabelle

Zeit: 29. IV. 28—7. IV. 28. Versuchsobjekt: $Al_2(SO_4)_3$

Lösungen hergestellt mit redestill. Wasser!

Konzentr. der Lösungen	p_h	$2^1/_2$ St.		9 St.		18 St.		24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.		144 St.	
		P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
0,18 n	3,6	+	+	+	+	+	+	7	5	3	4	4	1	3	3	2	2	2	—
0,054 n	3,8	+	+	+	+	+	+	+	+	8	+	—	—	—	—	—	—	—	—
0,024 n	3,9	+	+	+	+	+	8	+	+	+	7	4	—	—	—	—	—	—	—
0,006 n	4,1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	7	5	5	6
0,0036 n	4,2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	7	7
0,0018 n	4,3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	8	7	7	7	7	8	6	7	6

in den Lösungen abspielen, näher zu kommen. Alle Aluminiumsalze unterliegen einer hydrolytischen Spaltung, die sich in unserem Falle durch die Formel:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \rightleftarrows 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2SO_4$$

wiedergeben läßt. Aluminiumsalzlösungen sind nun deshalb sauer, weil das Aluminium als schwache Base nur wenig, die Schwefelsäure als starke Säure dagegen sehr weitgehend dissoziiert ist. Schon daraus kann man folgern, daß viel mehr freie Wasserstoffionen als freie Aluminiumionen in den Lösungen vorhanden sind. Das zur Auflösung des Aluminiumsulfates benutzte Bonner Leitungswasser enthält im Liter ungefähr 240 mg Kalzium, das zur Hauptsache als Kalziumbikarbonat darin gelöst vorhanden ist. Sieht man von den anderen im Bonner Leitungswasser noch vorhandenen Metallkationen und -anionen ab, da sie sich in einer ungleich schwächeren Konzentration als das Kalzium vorfinden, so wird sich bei der Auflösung des Aluminiumsalzes in diesem Wasser ungefähr folgende Reaktion abspielen:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \rightleftarrows 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2SO_4$$
$$2\,H_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2 = 2\,Ca(SO_4) + 4\,H_2O + 4\,CO_2.$$

Bei einer bestimmten Konzentration der Aluminiumsalzlösung wird also das Kalzium genügen, um alle Säure abzusättigen; in diesem Falle ist $p_h = 7$. Durch die Absättigung der Säure wird aber das hydrolytische Gleichgewicht gestört, d. h. es wird schließlich auf der rechten Seite des Systems neben Kalziumsulfat nur noch

2.

Elodea angustifolia.

Lösungen hergestellt mit Bonner Leitungswasser!

p_h	$2^1/_2$ St.		9 St.		18 St.		24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.		144 St.	
	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
3,7	+	+	+	+	+	+	8	+	5	5	7	8	5	3	2	—	—	—
4,0	+	8	+	+	+	+	+	9	7	6	—	—	—	—	—	—	—	—
4,2	+	+	+	+	+	+	+	+	3	3	7	6	2	—	—	—	—	—
7,5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7,8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8,1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Aluminiumhydroxyd vorhanden sein. Letzteres müßte als in Wasser wenig löslich ausfallen. Eine solche Ausfällung tritt auch ein, ist aber dem unbewaffneten Auge kaum sichtbar, weil der größte Teil in kolloidaler Form gelöst bleibt, und sich nur geringe Bruchteile zusammenballen, um erst nach längerer Zeit auszuflocken. Neben der Hydrolyse haben wir nun in der Lösung noch eine elektrolytische Dissoziation der einzelnen Komponenten. Es wird also auch Aluminiumhydroxyd dissoziiert sein und zwar auch dann noch bis zu einem gewissen Grade, wenn der größte Teil des Aluminiumhydroxyds in kolloidaler Form vorhanden ist. Somit können wir annehmen, daß auch bei $p_h = 7$ noch ein gewisser, wenn auch geringer Teil des Aluminiumhydroxydes dissoziiert ist, daß mithin auch in einer neutralen Lösung noch freie Aluminiumionen vorhanden sind. Wird aber der Neutralitätspunkt nach der alkalischen Seite hin überschritten und ist Kalzium im Überschuß vorhanden, so bildet sich analog den Kalium- oder Natriumaluminaten in geringer Menge Kalziumaluminat, das ebenfalls dissoziieren wird; mit anderen Worten: Wir werden in allen Lösungen, so auch in den neutralen und schwach alkalischen Lösungen, noch freie Aluminiumionen vorfinden.

Andererseits ist die Hauptmenge des Kalziumsulfats als wenig lösliches Produkt ausgefallen; dies bedeutet einen Fortschritt gegenüber den gleichen Versuchen mit Aluminiumnitrat und -chlorid, wo die sich bildenden entsprechenden Kalziumsalze gelöst bleiben, und das gelöste Kalzium, das bekanntlich stark entgiftend wirkt, die

Tabelle

Zeit: { 29. II. 28— 6. III. 28. / 10. III. 28—17. III. 28.

Versuchsobjekt: Al-

Lösungen hergestellt mit redestill. Wasser!

Konzentr. der Lösungen	p_h	½ St.		2 St.		7 St.		15 St.		24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		144 St.	
		P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
0,21 n	2,8	+	+	+	+	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,12 n	2,9	+	+	+	+	9	7	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-
0,03 n	3,1	+	+	+	+	+	+	+	+	7	5	—	—	—	—	—	—	—	—
0,024 n	3,2	+	+	+	+	+	+	+	+	8	9	2	2	—	—	—	—	—	—
0,015 n	3,4	+	+	+	+	+	+	+	+	9	+	5	5	—	—	—	—	—	—
0,006 n	3,6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	6	5	3	—	—	—	—	—
0,0027 n	3,7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	5	7	8	5	4	4	—	1
0,0018 n	3,8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	8	+	4	6	2	—

Aluminium- und Wasserstoffwirkungen abschwächen kann. Wenn auch sicherlich geringe Mengen Kalziumsulfat in Lösung geblieben sein werden, so müßte nach den vorausgeschickten Erörterungen doch wohl in der Sulfatlösung die Aluminiumwirkung am deutlichsten hervortreten.

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die Befunde der Tabelle 2, so kommt man zu folgendem Ergebnis: In der mit redestilliertem Wasser hergestellten Lösungsreihe zeigen sich die toxischen Einflüsse um so eher, je stärker die Aluminiumkonzentration und je kleiner dadurch der p_h-Wert ist. Diese Lösungen erlauben aber noch keine Entscheidung darüber, ob dem Aluminium oder der Wasserstoffionenkonzentration oder beiden der schädigende Einfluß zuzuschreiben ist. Auch die Lösungen der mit Bonner Leitungswasser hergestellten Reihe zeigen bis zur Konzentration 0,024 n und dem p_h-Wert 4,2 die gleichen Erscheinungen wie die Lösungen mit redestilliertem Wasser. Mit dem p_h-Sprung von 4,2 nach 7,5 hört jedoch jede schädigende Wirkung selbst nach einer Dauer des Bades von 144 Stunden auf. Wenn man nun berücksichtigt, daß auch in den neutralen, mit Bonner Leitungswasser hergestellten Lösungen noch freie Aluminiumionen vorhanden sind, während dagegen die Wasserstoffionen, die schädigen könnten, fehlen und das etwa entgiftende Kalzium als Kalziumsulfat zum größten Teil aus den Lösungen ausgeschieden ist,

3.

Elodea angustifolia.

Citrat.

Lösungen hergestellt mit Bonner Leitungswasser!

p_h	½ St.		2 St.		7 St.		15 St.		24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		144 St.	
	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
2,8	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
2,9	+	+	+	+	7	7	2	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
3,2	+	+	+	+	+	+	+	8	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−
3,9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	1	−	−	−	−
7,0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7,4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7,7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8,0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

weiterhin, daß bei der gleichen Konzentration (0,006 n) der mit redestilliertem Wasser hergestellten Lösungen die Blätter Schädigungen aufweisen, so wird schon der Schluß nahegelegt, daß nicht die Aluminiumionen einen toxischen Einfluß ausüben, und daß die Schädigungen in sauren Aluminiumsalzlösungen nur von den Wasserstoffionen ausgehen. Immerhin bleibt hier zu bedenken, daß die Zahl der freien Aluminiumionen am Neutralitätspunkt wahrscheinlich relativ gering ist, und daß trotz der Kalziumausfällung doch noch eine gewisse Menge Kalziumionen in Lösung geblieben ist.

Unsere Versuche mit den beiden anderen anorganischen Aluminiumsalzen hatten die gleichen Ergebnisse, wobei nochmals betont sei, daß diese Versuche wegen des in Lösung verbleibenden Kalziumnitrates bezw. -chlorides nicht so einwandfrei wie für die Aluminiumsulfatlösungen sind. Auf die merkwürdige Erscheinung, daß stärkere Aluminiumsulfatlösungen weniger toxisch wirken als schwächer konzentrierte, soll an späterer Stelle eingegangen werden.

Die Tabelle 3 zeigt uns für die gleiche Versuchsanordnung die Ergebnisse mit Aluminiumzitratlösungen. Ausflockungen oder Fällungen traten hier nicht auf, was auf die Bildung komplexer Aluminiumsalze zurückzuführen ist.

Zur Beurteilung der Ergebnisse dieser Tabelle muß zunächst die Frage nach der Wirksamkeit des komplex gebundenen Alu-

miniums hinreichend beantwortet werden. Aus späteren Versuchen können wir schon an dieser Stelle den Nachweis vorwegnehmen, daß das Aluminium in komplex gebundener Form nicht anders als in einfachen Salzen wirkt. Aus einer Vergleichung der Konzentrationen 0,024 n und 0,015 n mit den p_h-Werten 3,2 und 3,4, bezw. 3,9 und 7,0 geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß dem Aluminium nur eine bedeutend geringere Toxizität als der Wasserstoffionenkonzentration zukommen kann; denn die Konzentrationsdifferenz 0,009 n ist für beide Lösungsreihen gleich, die Differenz der p_h-Werte beträgt dagegen einmal p_h 0,2, das andere Mal p_h 3,1. Solche Konzentrationsdifferenzen von 0,009 n spielen aber bei ungefähr gleichem p_h-Wert eine nur verschwindend geringe Rolle, wie wir aus der Lösungsreihe mit redestilliertem Wasser sehen können: Wo bei solchem Konzentrationsunterschied der p_h-Wert hinter dem toxischen Schwellenwert zurückbleibt, kommt keine Schädigung mehr zustande. Es muß also vornehmlich die Wasserstoffionenkonzentration sein, die die Giftwirkungen hervorgerufen hat. Der hohe Kalziumgehalt des Bonner Leitungswassers, der übrigens in allen Lösungen gleich groß ist, wirkt dabei in den Lösungen mit kleinen p_h-Werten offenbar nicht mehr wesentlich antagonistisch. Die mit Aluminiumtartrat durchgeführten Versuche zeitigten im Prinzip die gleichen Ergebnisse.

Die Versuche mit solchen Aluminiumsalzlösungen, die mit Bonner Leitungswasser hergestellt worden waren, hatten ergeben, daß das Aluminium wahrscheinlich keine oder doch höchstens sehr geringe, die Wasserstoffionen dagegen die hauptsächlichsten Giftwirkungen bedingten. Bei diesen Versuchen ist aber auch schon darauf hingewiesen worden, daß dieser Schluß noch nicht ganz zwingend ist; denn dadurch, daß wir uns Mühe gaben, die tiefen p_h-Werte auszuschalten, kamen stets neue, in ihren Wirkungen auf das Aluminium noch unerforschte Faktoren mit in die Lösungen hinein. Um auch diese noch auszuschließen, wurden nunmehr Schwellenbestimmungen der Toxizität in der Weise ausgeführt, daß Aluminiumsalz- und Säurelösungen mit den gleichen Anionen in ihrer Wirksamkeit miteinander verglichen wurden. Da diese Lösungen ausschließlich mit redestilliertem Wasser hergestellt wurden, enthielten sie keine sich etwa antagonistisch beeinflussenden Metalle; sie konnten dabei, wenn sie die gleichen p_h-Werte hatten, unmittelbar miteinander verglichen werden. Schon Conner und O. H. Sears hatten derartige Versuche angestellt, mußten aber

Tabelle 4.

Zeit: 3. VII. 28—8. VII. 28. Versuchsobjekt: Kleine Blattstücke von *Vallisneria spiralis*.

Art der Lösung	$Al(NO_3)_3$										HNO_3										
Konzentr. der Lösungen	p_h	24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.		p_h	24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		144 St.	
		P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.		P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
0,01 n	3,85	9	7	7	8	2	—	2	—	—	—	2,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,005 n	4,00	+	+	9	9	7	8	8	7	+	+	2,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,001 n	4,15	+	5	+	+	9	9	9	+	+	8	3,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0005 n	4,25	+	+	+	+	+	9	+	+	+	+	3,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0001 n	4,40	+	+	+	+	+	+	9	+	+	+	4,00	+	+	8	7	—	—	—	—	—	—
0,00005 n												4,30	+	+	9	+	8	7	—	—	—	—

bei der Beurteilung ihrer Ergebnisse sehr vorsichtig sein, da sie für ihre Kulturen eine Nährlösung gebrauchten und dadurch so viele in ihrer Wirkung unbekannte Faktoren in ihre Lösungen hereinbrachten, daß die Aluminiumwirkung nicht eindeutig hervortreten konnte. Auch Bohlmann führte seine Untersuchungen über die Aluminiumwirkungen auf ähnliche Weise aus. Er nahm für seine Kulturen neutralen Sand, den er mit den zu untersuchenden Lösungen tränkte. Bohlmann fand dabei, daß sich selbst in neutralem Sande die p_h-Werte „reiner" Säurelösungen innerhalb kurzer Zeit stark veränderten. Auch Mevius nahm zu seinen Versuchen keine „reinen" Aluminiumsalzlösungen, sondern solche, denen er kleine Mengen Kalzium zugesetzt hatte. Alle diese Versuche müssen den Einwand gelten lassen, daß die Aluminiumwirkungen eventuell durch diese Zusätze beeinflußt wurden und darum in ihrer ursprünglichen Weise nicht zur Geltung kamen. Wollten wir solche Fehler vermeiden, so kam nur unsere Methode in Frage. Grundbedingung dafür war die Verwendung reinster Salze und Säuren, ferner sauberen redestillierten Wassers, guter und keine Stoffe in die Lösungen abgebender Glasgefäße, sowie die ständige Überprüfung der p_h-Werte und die Erneuerung der Lösungen. Letztere war vor allem bei den schwachen Säurelösungen sehr wichtig; sie wurde deshalb alle 24 Stunden vorgenommen, nachdem zuvor die p_h-Werte der gebrauchten Lösungen festgestellt worden waren. Alle weiterhin angeführten Versuche wurden nicht über 120 Stunden ausgedehnt, weil sich in dieser

Zeitspanne Schädigungen, falls sie überhaupt eintraten, gut zu zeigen pflegten. In jede Lösung kamen 20 Blätter. Hiervon wurden für Plasmolyse und Farbstoffspeicherung alle 24 Stunden im ganzen

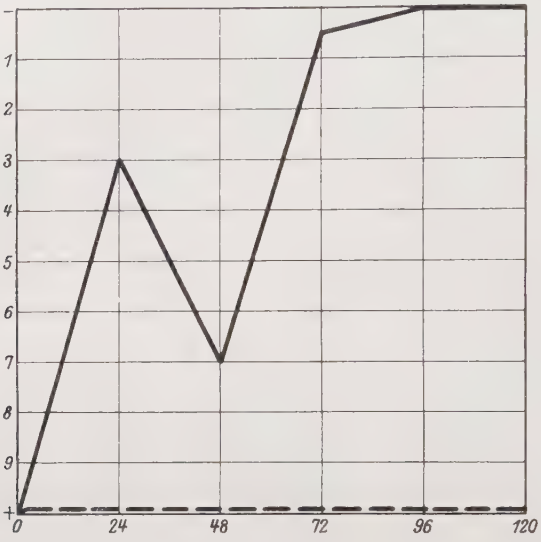

Fig. 1.
Versuchsobjekt: *Najas guadelupensis.*
Aluminiumzitrat – – – –
Zitronensäure ——— } p_h 3,42.

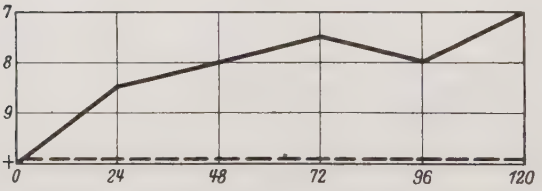

Fig. 2.
Versuchsobjekt: *Hydrilla verticillata.*
Aluminiumchlorid – – – –
Salzsäure ——— } p_h 4,00.

vier Stück verwendet, so daß die angegebenen Zahlen stets Mittelwerte aus je zwei Blättern darstellen. Die ständig in redestilliertem Wasser ausgeführten Kontrollversuche sind in den Tabellen nicht angegeben worden; sie zeigten ausnahmslos, daß die Versuchsblätter während 240 Stunden, ja noch länger in redestilliertem Wasser

Tabelle 5.

Zeit: 22. VI. 28—27. VI. 28. Versuchsobjekt: *Elodea densa*.

Art der Lösung	$Al_2(SO_4)_3$										H_2SO_4									
Konzentr. der Lösungen	p_h	24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.		p_h	24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.	
		P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.		P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
0,05 n	3,85	+	+	+	9	+	+	+	+	+	+											
0,01 n	4,03	+	+	+	+	7	7	3	2	2	1	2,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,005 n	4.12	+	+	+	+	7	9	8	8	3	1	2,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,001 n	4,30	+	+	+	+	+	+	9	+	9	+	3,00	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0005 n	4,45	+	+	+	+	+	+	+	+	9	+	3,30	8	8	1	2	—	—	—	—	—	—
0,0001 n	4,55	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4,00	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

gesund blieben. Wir wählten für diese Schwellenbestimmungen fünf verschiedene Aluminiumsalze und fünf verschiedene Wasserpflanzen, um so bei gleichbleibender Versuchsanordnung durch Variation des Pflanzenmaterials und der Säurereste eine größtmögliche Sicherstellung der Ergebnisse zu erzielen. Die Resultate sind in der Tabelle 4 und in Form von Kurven wiedergegeben. Letztere bringen jedesmal die Schädigungsgrade für die Aluminiumsalze und für die freien Säuren und zwar für ein und denselben p_h-Wert.

Eine Vergleichung der Aluminiumsalzwirkungen mit den Säurewirkungen gleicher p_h-Werte zeigt ausnahmslos eine stärkere Giftwirkung der Säurelösungen. Greifen wir z. B. die Salpetersäurereihe (Tab. 4) heraus und stellen die Aluminium- und Säurewirkungen gleicher oder angenähert gleicher p_h-Werte gegenüber. Das können wir bei den p_h-Werten 4,00 (Aluminiumsalz und Säure!) und bei den p_h-Werten 4,25 (Aluminiumsalz!) und 4,30 (Säure!). Wir sehen eine stärkere toxische Wirkung seitens der Säurelösungen. Noch klarer tritt uns dieses Ergebnis in den graphischen Darstellungen (Fig. 1 u. 2) vor Augen. Die Schädigungen sind hier als Ordinaten, die Zeitdauern des Bades auf den Abszissen eingetragen. Die Schädigungskurve der Säure verläuft bei den beiden Versuchen hoch über der der Aluminiumsalzlösung. Bei gleicher Dauer der Einwirkung und bei gleichem oder fast gleichem p_h-Werte ist die Säure also weit giftiger als die Aluminiumsalzlösung.

Eine Ausnahme bildet lediglich die Aluminiumsulfatreihe. Hier tritt nämlich wiederum der schon bei den früheren Versuchen (S. 259) beobachtete eigentümliche Fall ein, daß sich bei fast gleichen p_h-Werten der Aluminium- und Säurelösungen stets eine stärkere Giftwirkung seitens der Aluminiumsalzlösung zeigt (Tab. 5 z. B. p_h 4,03 Aluminiumsulfat, p_h 4,00 Schwefelsäure). Vergleichen wir dagegen die Wirkungen der abgestuften Aluminiumsalzlösungen unter sich, so können wir bei konzentrierteren Aluminiumsulfatlösungen mit tiefen p_h-Werten geringere Schäden oder sogar ihre völlige Unschädlichkeit gegenüber den schwächeren Lösungen mit den höheren p_h-Werten sehen. Es scheint sich um eine dem Aluminiumsulfat spezifische Wirkung zu handeln. Da uns die gleiche Erscheinung nochmals begegnen wird, wollen wir auf sie erst später eingehen.

Bei den Schwellenbestimmungen hatte sich also gezeigt, daß die Aluminiumsalzlösungen (mit Ausnahme der mittelstarken Aluminiumsulfatlösungen) stets weniger toxisch wirkten als die Säurelösungen von gleichen p_h-Werten. Wir deuten dieses Ergebnis mit der Annahme, daß das Aluminium als Metallkation wahrscheinlich die Giftwirkungen der Wasserstoffionen zurückgedrängt hat. Es ergab sich daraus nun folgende theoretische Überlegung: Wenn das Aluminium eine derartige antagonistische Wirkung gegenüber der Wasserstoffionenkonzentration oder den Anionen (eine Entscheidung darüber, welcher von diesen beiden Faktoren die Giftwirkung bedingte, war zunächst noch gleichgültig) wirklich besaß, so mußte sich dieser Antagonismus noch deutlicher als bei den vorhergehenden Schwellenbestimmungen bei einer Versuchsanordnung zeigen, welche die Wirkungen miteinander verglich:

1. einer Aluminiumsalzlösung,
2. einer Säurelösung von gleichem p_h-Wert wie die Aluminiumsalzlösung, und
3. einer Aluminiumsalzlösung, die mit dieser Säurelösung gemischt war.

Der p_h-Wert mußte natürlich in allen drei Lösungen der gleiche oder annähernd gleiche sein. Bei einer solchen Versuchsanordnung müßte die Aluminiumlösung die geringste, die Säurelösung die stärkste und das Gemisch beider Lösungen eine zwischen diesen beiden Lösungen liegende, mittlere Giftwirkung zeigen. Um stets die für solche Versuche am zweckmäßigsten abgestuften Konzentrationen und p_h-Werte zu verwenden, wurde so verfahren,

daß diejenigen Verdünnungen der Säurereihen genommen wurden, die bei den bisherigen Schwellenbestimmungen etwas unterschwellige Werte gezeigt hatten. Diesen p_h-Werten entsprechend wurden die Konzentrationen der Aluminiumsalzlösungen gewählt. Die Gemische aus Aluminiumsalzlösung und Säurelösung wurden in der Weise hergestellt, daß zu der entsprechenden Aluminiumsalzlösung eine Säurelösung von gleichem p_h-Werte hinzugefügt wurde. Dies war ohne wesentliche Verdünnung der Aluminiumsalzlösung möglich, weil die Konzentration der Säurelösung, welche

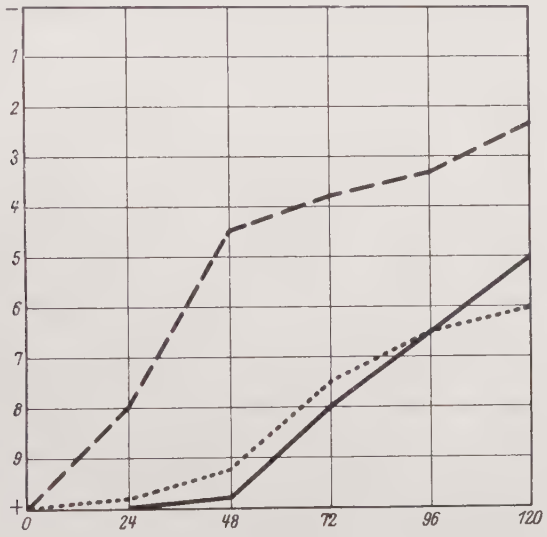

Fig. 3.

Aluminiumchlorid ——— } p_h 3,90
Salzsäure — — — }
Gemisch ---------- p_h 3,80

den gleichen p_h-Wert wie die Aluminiumlösung besaß, bekannt war, und deshalb von einer stärkeren Normalsäure immer nur wenige Tropfen zu der Aluminiumsalzlösung hinzugefügt zu werden brauchten, um diese Konzentration herzustellen. Der p_h-Wert des Gemisches mußte dabei naturgemäß etwas sinken, weil zu der an sich schon sauren Aluminiumsalzlösung noch die entsprechende Säuremenge hinzugefügt wurde. Da die Differenz aber nicht über einen Wert von p_h 0,1 hinausging, vermochte man die drei Lösungen noch ohne weiteres miteinander zu vergleichen, weil wiederholt festgestellt wurde, daß Säurelösungen, die sich

um p_h 0,1 unterscheiden, in ihren schädigenden Wirkungen nicht wesentlich verschieden sind. Die Versuche wurden mit fünf verschiedenen Aluminiumsalzen an *Elodea densa*, *E. canadensis*, *E. angustifolia*, *Najas guadelupensis*, *Hydrilla verticillata* und *Vallisneria spiralis* durchgeführt. In jede Lösung kamen wiederum 20 Blätter. Von diesen wurden für Plasmolyse und Farbstoffspeicherung alle 24 Stunden vier verwendet, so daß die angegebenen Zahlen Mittelwerte aus je 2 Blättern darstellen. Die Fig. 3—5 vereinigen in sich die Ergebnisse von je sechs (für Aluminium-

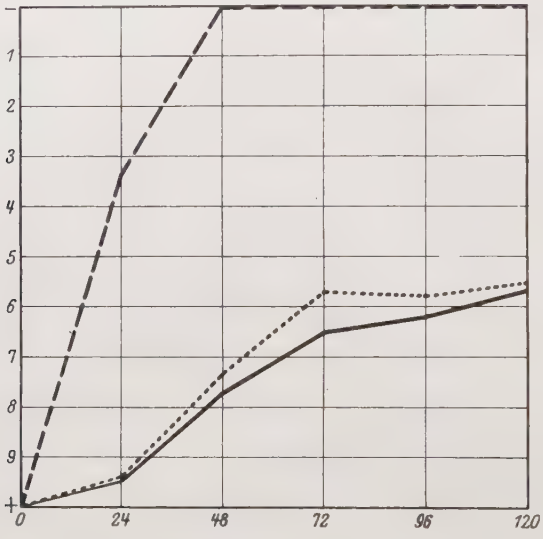

Fig. 4.

Aluminiumtartrat ——— } p_h 3,32
Weinsäure —.— — }
Gemisch ---------- p_h 3,25

chlorid und Aluminiumtartrat), bezw. drei (für Aluminiumsulfat) verschiedenen Versuchsobjekten. Da alle Versuche, die in gleicher Weise wie früher durchgeführt wurden, gleich ausfielen, war eine derartige Zusammenfassung ohne weiteres möglich. Jeder Punkt der Aluminiumchlorid- und Aluminiumtartratkurven stellt einen Mittelwert aus 24 Blättern, allerdings mehrerer Versuchsobjekte, dar. Plasmolyse und Farbstoffspeicherung wurden nämlich, wie gesagt, an je 2 Blättern ermittelt; aus diesen 4 Blättern mal den 6 verschiedenen Versuchspflanzen wurde alsdann dieser Mittelwert berechnet. Für die Versuche der Sulfatreihe stellt jeder Kurvenpunkt

nach analoger Berechnung einen Mittelwert aus nur 12 Blättern dar, da sie mit nur 3 verschiedenen Versuchsobjekten durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse dieser Versuche entsprachen den Erwartungen, d. h. es ergab sich die vorausgesagte Reihenfolge zunehmender Toxizität: Aluminiumsalz — Gemisch — Säure. Die Kurven bringen dies besonders gut zum Ausdruck. Während sie für die Aluminiumsalze und für die Gemische meist nahe beieinander liegen, verlaufen die Kurven für die freien Säuren durchweg sehr steil und zeigen hiermit den frühzeitigen Tod der Blätter an. Aus diesen

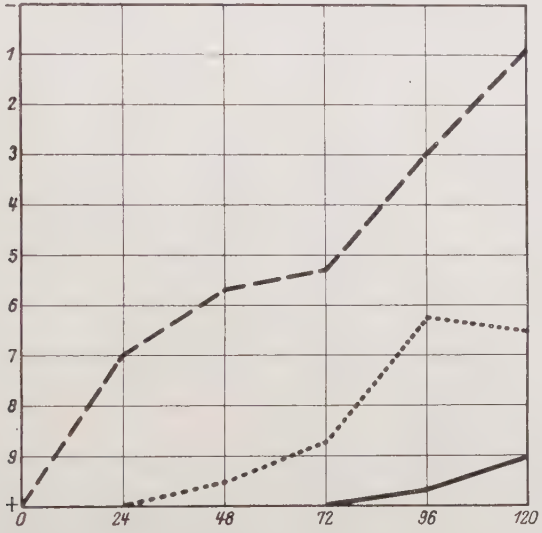

Fig. 5.

Aluminiumsulfat ——— } p_h 3,50
Schwefelsäure — — — }
Gemisch ---------- p_h 3,44

Versuchen läßt sich noch besser als schon aus den früheren ersehen, daß es die Wasserstoffionenkonzentration ist, die die Giftwirkungen der Aluminiumsalzlösungen bedingt. Natürlich muß man auch noch an eine Giftwirkung der Anionen denken; jedoch können wir aus späteren Versuchen schon hier vorwegnehmen, daß diesen wahrscheinlich eine nur unbedeutende toxische Wirkung zukommt. Wie weit der antagonistische Einfluß der Aluminiumionen geht, läßt sich einigermaßen aus dem sehr ähnlichen Verlauf der Kurven für die Aluminiumsalze und für die Gemische, sowie daraus ermessen, daß die Gemische eine um ein Weniges größere Wasser-

Tabelle

Versuchsobjekte: *Elodea densa*

Zeit	Art u. Konzentration der Lösungen	p_h	24 St. P. | F.	48 St. P. | F.	72 St. P. | F.	96 St. P. | F.	120 St. P. | F.
27. XI. 28—10. XII. 28	0,05 n $Al_2(SO_4)_3$ . .	3,85	+ | +	+ | +$^{\overline{II}}$	+ | +$^{\overline{II}}$	+ | 9^{II}	9 | 9
	0,03 n $Al_2(SO_4)_3$ . .	3,96	9 | 9	9 | +	9 | 9$^{\overline{II}}$	7 | 7	8 | 7
	0,01 n $Al_2(SO_4)_3$ . .	4,05	$^{\overline{I}}$9 | 9	$^{\overline{I}}$8 | 8	5 | 3$^{\overline{II}}$	2 | 3	3 | 2
	0,05 n $Al(NO_3)_3$ . .	3,47	+ | +^{II}	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
	0,03 n $Al(NO_3)_3$ . .	3,70	+ | +	+ | +$^{\overline{II}}$	9 | 9	8 | 9	9 | 8$^{\overline{II}}$
	0,01 n $Al(NO_3)_3$ . .	3,85	$^{\overline{I}}$+ | +	$^{\overline{I}}$+ | +	$^{\overline{I}}$+ | +	$^{\overline{I}}$8 | 8	8 | 7
	0,05 n $AlCl_3$	3,65	+ | +$^{\overline{II}}$	+ | +$^{\overline{II}}$	+ | +	+ | +$^{\overline{II}}$	+ | +
	0,03 n $AlCl_3$	3,70	+ | +	+ | +$^{\overline{II}}$	+ | +	+ | +	9 | +$^{\overline{II}}$
	0,01 n $AlCl_3$	3,90	+ | +	+ | +$^{\overline{II}}$	+ | +	9 | +	9 | +
27. V. 29—2. VI. 29	0,03 n Al-Tartrat . .	3,02	— | —	— | —	— | —	— | —	— | —
	0,01 n Al-Tartrat . .	3,20	7 | 7	6 | 6	5 | 6	6 | 6	5 | 5
	0,002 n Al-Tartrat .	3,60	+ | +	+ | +	+ | 9	8 | 8	7 | 6
	0,03 n Al-Citrat . . .	3,20	+ | +	8 | 9	6 | 5	4 | 4	2 | —
	0,01 n Al-Citrat . . .	3,42	+ | +	+ | +	8 | 9	8 | 8	6 | 6
	0,001 n Al-Citrat . .	3,85	+ | +	+ | 9	+ | +	+ | +	+ | 8

stoffionenmenge wie die Säurelösungen enthalten. Von insgesamt 32 angesetzten Versuchsreihen ergaben 28 ein eindeutiges Resultat in obigem Sinne. Die 4 Reihen, deren Ergebnisse unseren Voraussetzungen nicht entsprachen, betrafen nur ein einziges Aluminiumsalz, nämlich Aluminiumsulfat, und nur zwei Versuchsobjekte, nämlich *Hydrilla verticillata* und *Elodea canadensis*; genau genommen handelt es sich bei diesen 4 Reihen also nur um 2 Versuche und deren Wiederholungen. Bei einer nochmaligen Wiederholung dieser Versuche, jedoch mit einer Lösungsreihe von tieferem p_h-Wert waren die Ergebnisse zudem die gleichen wie bei den Reihen der anderen Aluminiumsalze, Säuren und Gemische. Es wird sich bei den abweichenden Befunden mit dem Aluminiumsulfat mithin weniger um einen grundsätzlichen Unterschied gegenüber den zuerst erwähnten Versuchsergebnissen mit den anderen Aluminiumsalzen als vielmehr nur um eine falsche Wahl der p_h-Schwelle für *Hydrilla verticillata* und *Elodea canadensis* gehandelt haben. Die erwähnte Abweichung einiger mit Aluminium-

6.

Hydrilla verticilata					*Najas guadelupensis*				
24 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	24 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.
P. | F.	P. | F.	P. | F.	P. | F.	P. | F.	P. | F.	P. | F.	P. | F.	P. | F.	P. | F.
+ +	+ +	9 | 9	9 | 8	7 | 7	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +
+ +	+ | +	9 | 9	8 | 8	5 | 6	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
+ | +	+ | 9	8 | 8	5 | 4	2 | 3	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	8 | 8
+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	8 | 9	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
+ +	+ +	9 +	8 | 9	8 | 8	+ +	+ +	+ +	+ 9	+ +
+ | +	+ | 9	8 | 7	7 | 7	5 | 6	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
+ | +	+ | 9	+ | +	+ | +	9 | 8	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
+ | +	9 | +	+ | +	8 | 9	7 | 8	+ | +	+ | +	+ | +	+ 9	+ | +
+ | +	+ | +	+ | 9	8 | 7	6 | 7	+ | +	+ | +	+ | +	+ | 9	+ | +
1 | +	— | —	— | —	— | —	— | —	— | —	— | —	— | —	— | —	— | —
8 | 8	8 | 9	8 | 8	8 | 8	5 | 6	7 | 9	6 | 8	5 | 4	2 | 3	— | —
+ | +	9 | +	+ | +	9 | 9	9 | +	+ | +	+ | 9	8 | 9	+ | +	8 | 8
9 | +	7 | 8	4 | 5	3 | 2	2 | 2	9 | +	7 | 5	6 | 5	3 | 4	2 | 1
+ | 9	9 | 9	8 | 7	7 | 8	6 | 6	9 +	+ 9	9 | 8	8 | 8	6 | 5
8 | 9	8 | 7	8—8	8 | 9	7 | 8	+ | +	8 | +	8 | 9	+ | 9	9 | 9

sulfat durchgeführter Versuche von den allgemeinen Versuchsergebnissen scheint auch wieder mit der schon früher erwähnten eigentümlichen Wirkungsweise des Aluminiumsulfates zusammenzuhängen. Sowohl bei den Versuchen mit Bonner Leitungswasser (S. 259) wie auch bei den Schwellenbestimmungen (S. 264) ist ja schon darauf hingewiesen worden, daß das Aluminiumsulfat bei hoher Konzentration, also auch einem relativ tiefen p_h-Wert, geringere Schäden verursacht als in dem umgekehrten Fall. Da nun bei den abweichenden Versuchsreihen mit Aluminiumsulfat für *Hydrilla verticillata* und *Elodea canadensis* ein unterschwelliger Säurewert genommen wurde, blieb eine schädigende Wirkung der Säure natürlich aus; wohl aber zeigte sich eine solche in einer relativ verdünnten und daher schwach sauren Aluminiumsulfatlösung. Bei der oben erwähnten Versuchswiederholung wurde dagegen die der *Elodea canadensis* und *Hydrilla verticillata* entsprechende Säureschwelle, d. h. ein tieferer p_h-Wert, gewählt; da die ihm entsprechende Aluminiumsulfatlösung trotz höherer Konzentration

weniger · toxisch wirkte als die verdünnte mit ihrem höheren p_h-Wert, ergab sich nunmehr ein Resultat im Sinne der Versuche mit den anderen Aluminiumsalzen.

Da sich die stärkere Toxizität schwach konzentrierter Aluminiumsulfatlösungen immer wieder zeigte, verlangt sie eine Erklärung. Um zunächst einmal festzustellen, ob die Wirkung des Aluminiumsulfates besonders ist, wurden Versuchsreihen angesetzt, die die Wirkungen dreier abgestufter Konzentrationen verschiedener Aluminiumsalze zeigen sollten. Verglichen wurde dabei mit dem Aluminiumsulfat das Aluminiumchlorid, -nitrat, -zitrat und -tartrat. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 6 hervor.

Die eigenartige Wirkungsweise des Aluminiumsulfates scheint nach diesen Befunden auf dieses Salz beschränkt zu sein. Höchstens scheinen auch Aluminiumnitrat und -chlorid bei den Versuchen mit *Hydrilla verticillata* in schwachen Konzentrationen zum Teil etwas toxischer zu wirken als in starken Konzentrationen. Wir haben jedoch diese Versuche nicht häufig genug wiederholt, um dies ganz sicher behaupten zu können. Die beiden organischen Aluminiumsalze zeigen dagegen kein derartiges Verhalten.

Fragen wir uns nun nach dem Grunde des eigenartigen Verhaltens von Aluminiumsulfat, so vermag man vielleicht folgendes zu seiner Erklärung anzuführen: Aus unseren Untersuchungen ist zu entnehmen, daß das Aluminiumion die toxischen Wirkungen der Wasserstoffionen antagonistisch beeinflußt. Ein solcher Einfluß setzt die Anwesenheit größerer Mengen freier Aluminiumionen voraus. Deshalb verdient das Verhältnis von freien Aluminiumionen zu freien Wasserstoffionen in unseren Lösungen eine besondere Beachtung. Bei den beiden organischen Aluminiumsalzen haben wir sog. innere Komplexverbindungen vor uns, in denen das Aluminium durch Haupt- und Nebenvalenzkräfte gebunden ist. Diese Salze werden daher in ihren wässrigen Lösungen nicht so viele freie Aluminiumionen abspalten wie die anorganischen Aluminiumsalze, die keine inneren Komplexverbindungen sind. Daß aber auch in den Lösungen des Aluminiumzitrates und -tartrates noch freie Aluminiumionen vorhanden sind, beweist die Möglichkeit einer Aluminiumausfällung unter bestimmten Bedingungen ohne vorherige Zertrümmerung des Komplexes (S. 274). In den Lösungen der beiden organischen Aluminiumsalze ist also das Verhältnis von freien Aluminiumionen zu freien Wasserstoffionen zugunsten der letzteren verschoben, und dies um so mehr, je

konzentrierter die Lösungen werden, weil sich trotz höherer Konzentration infolge der inneren komplexen Bindung freie Aluminiumionen in nur geringem Umfange abspalten werden. Diese Tatsache erklärt auch die tieferen p_h-Werte dieser Lösungen gegenüber den gleich stark konzentrierten Lösungen der drei anorganischen Aluminiumsalze, obwohl die beiden organischen Säuren eine schwächere elektrolytische Dissoziation aufweisen als die Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure. Bei den anorganischen Aluminiumsalzen werden dagegen mit steigenden Konzentrationen auch größere Mengen freier Aluminiumionen auftreten, denen infolge der hydrolytischen Spaltung dieser Salze auch größere Mengen freier Wasserstoffionen gegenüberstehen: die elektrolytische Dissoziation, ebenso die hydrolytische Spaltung, ist nämlich bei einem Konzentrationsunterschied von 0,05 n, wie er in unseren Versuchslösungen vorliegt, praktisch gleich groß. Es werden also in den schwachen Konzentrationen x Aluminium-, y Wasserstoffionen und in den stärkeren x_1 Aluminium-, y_1 Wasserstoffionen entsprechen, und zwar wird das Verhältnis der freien Aluminium- zu den freien Wasserstoffionen zahlenmäßig in beiden Lösungen annähernd das gleiche sein. Der Konzentrationsunterschied zwischen der Menge y_1 und y Wasserstoffionen, der einer Differenz von p_h 0,2 entspricht (s. Tab. 6: Aluminiumsulfat!), ist aber, was wir im Verlaufe unserer Untersuchungen wiederholt zeigen konnten (vgl. S. 258 u. S. 260), nicht so groß, daß er wesentlich verschiedene Giftwirkungen verursachte: Schon in geringen Konzentrationen wirkt ja eine verhältnismäßig geringe Zahl freier Wasserstoffionen sehr giftig, so daß ein Plus an solchen Ionen die Giftwirkungen der geringeren Menge freier Wasserstoffionen nicht erheblich zu beeinflussen vermag, sofern dieses Mehr an Wasserstoffionen einen p_h-Wert von 0,2 nicht wesentlich übersteigt. Den giftigen Wasserstoffionen stehen die, wie wir annehmen, antagonistisch wirkenden Aluminiumionen gegenüber. Wenn nun unsere Befunde zeigen, daß schwache Aluminiumsulfatlösungen toxischer sind als stärkere, so liegt der Gedanke nahe, den Aluminiumionen erst in einer gewissen Menge einen entgiftenden Einfluß gegenüber den schon in geringer Zahl sehr toxisch wirkenden Wasserstoffionen zuzuschreiben. In den schwachen Aluminiumsulfatlösungen, wo den sehr giftigen Wasserstoffionen zahlenmäßig zwar annähernd gleich große Mengen von Aluminiumionen gegenüberstehen, wird sich ein Aluminiumionen-Wasserstoffionenantagonismus vielleicht deshalb

nicht zeigen können, weil die relativ geringe Zahl freier Aluminiumionen die in verhältnismäßig ebenso geringer Menge schon sehr giftig wirkenden Wasserstoffionen nicht genügend zu entgiften vermag. In den stärkeren Aluminiumsulfatkonzentrationen dagegen, wo sich, wie wir eben zeigen konnten, die Giftwirkungen der Wasserstoffionen trotz ihrer größeren Zahl nicht mehr erheblich steigern, wird die gegenüber der schwachen Lösung wesentlich größere Menge freier Aluminiumionen (5 mal so groß!) ihren antagonistischen Einfluß faßbar ausüben können. Die Befunde unserer Versuche, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind, stimmen mit dieser Erklärung überein: Bei den organischen Aluminiumsalzlösungen steigt die Toxizität mit der Konzentration. Bei den anorganischen Aluminiumsalzlösungen wirkt dagegen die schwächere Konzentration manchmal schädlicher als die stärkere; das letztere gilt vor allem für Aluminiumsulfatlösungen, während Aluminiumnitrat- und -chloridlösungen auch in schwacher Konzentration nur verhältnismäßig geringe Giftwirkungen und diese lediglich bei den Versuchen mit *Hydrilla verticillata* zeigen. Warum die zuletzt genannten Aluminiumsalze in ihren schwachen Konzentrationen nicht ebenso giftig wirken wie das Aluminiumsulfat, vermag die oben gegebene Deutung der Aluminiumionenwirkung allerdings nicht zu erklären. Auf jeden Fall wird sich die antagonistische Wirkung der Aluminiumionen nur innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches der Wasserstoffionen geltend machen können.

b) Versuche mit komplexen Aluminiumsalzlösungen.

Unsere bisherigen Versuche haben immer wieder gezeigt, daß eine eindeutige Erfassung der Aluminiumwirkungen durch die stets in diesen Lösungen vorhandene große Wasserstoffionenkonzentration behindert wurde. Um den Einfluß der letzteren auszuschalten, sind wir bisher so vorgegangen, daß wir andere Mittel als redestilliertes Wasser zur Auflösung der Aluminiumsalze benutzten; um ihn zu erfassen, haben wir „reine“ Aluminiumsalzlösungen und „reine“ Säurelösungen in ihren Wirkungen miteinander verglichen. Hierdurch, wie vornehmlich auch durch die Verwendung von Aluminiumsalz-Säuregemischen gelang es uns schließlich, nachzuweisen, daß die Giftwirkungen der Aluminiumsalze von den Wasserstoffionen, dagegen nicht von den Aluminiumionen ausgehen, ja daß diese Ionen sogar in gewissem Maße entgiftend auf die Wasserstoffionen wirken.

Es gab aber noch einen weiteren Weg, um den Aluminiumeinfluß zu erfassen. Er war durch die Verwendung von Aluminiumzitrat und -tartrat vorgeschrieben. Diese Aluminiumsalze sind, wie wir bereits gehört haben, innere Komplexverbindungen und zeichnen sich als solche durch die Unmöglichkeit aus, aus ihren Lösungen Aluminium mit den gewöhnlichen Fällungsmitteln abzuscheiden. Wohl aber gelingt es aus dem gleichen Grunde, davon Lösungen mit jedem beliebigen p_h-Wert ohne Ausflockung von Aluminiumhydroxyd herzustellen. Nur fragt es sich bei solchen komplexen Aluminiumsalzlösungen, wie stark die komplexe Bindung ist, und ob auch noch ionogen gebundene Metallionen, also freie Aluminiumionen, in wässeriger Lösung vorhanden sind, womit die physiologische Wirksamkeit solcher Komplexsalzlösungen in engstem Zusammenhange stehen müßte. Wir wissen, daß die Metalle in solchen Komplexverbindungen durch Haupt- und Nebenvalenzen gebunden sind, wobei im übrigen „Hauptvalenz“ nicht eine stärkere Bindung als „Nebenvalenz“ bedeutet. Im Gegenteil hängt mit der Stärke der Nebenvalenz die Komplexfestigkeit zusammen; und da die Nebenvalenz in ihrer Stärke außerordentlich verschieden ist, ergibt sich naturgemäß auch ein Unterschied in der Komplexfestigkeit der Salze. Man unterscheidet somit stark und schwach komplexe Salze und bezeichnet ganz allgemein diejenigen Salze als stark komplex, die den gewöhnlichen analytischen Untersuchungsmethoden nicht mehr Folge leisten, umgekehrt diejenigen als schwach komplex, die diese Reaktionen noch zeigen. Schwach komplexe Salze werden mithin mindestens einen Teil ihrer Metallionen ionogen gebunden enthalten. Für unsere Untersuchungen kam es also zunächst darauf an, zu prüfen, ob das Aluminium in den Zitrat- bezw. den Tartratkomplexen als schwach komplexes Salz vorliegt; alsdann ist nämlich anzunehmen, daß ein Teil des Aluminiums als Ion und damit als möglicher physiologisch wirksamer Faktor vorhanden ist. Für diese Komplexsalze lag eine nähere Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften, so wichtig sie auch gewesen wäre, außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. In der Literatur sind genauere Angaben über Aluminiumkomplexsalze leider nicht zu finden. Obgleich sonst die Hydroxyde dreiwertiger Metalle, wie es ja auch das Aluminium ist, zur Bildung starker Komplexsalze neigen, und zwar vornehmlich mit hydroxylhaltigen organischen Substanzen, weisen die chemischen Eigenschaften des Aluminiums auf eine geringe Tendenz dieses Metalles

Tabelle

Zeit: 11. V. 28—21. V. 28. Versuchsobjekt:

Art und Konzentration der Lösungen	p_h I. vorher	p_h II. nachher	24 St. P.	24 St. F.	72 St. P.	72 St. F.	120 St. P.	120 St. F.	192 St. P.	192 St. F.	240 St. P.	240 St. F.
0,01 n Kalium-Tartrat	3,08	3,38	+	+	6	9	—	—	—	—	—	—
	4,04	4,04	+	+	+	+	+	+	+	+II	+	+II
	5,06	5,23	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	6,02	6,18	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	7,01	7,06	+	+	+	+	+	+	8	8	—	—

hin, starke Komplexsalze zu bilden. Es gelang uns nämlich, in nicht zu starken ammoniakalischen Lösungen mit Hilfe von sehr viel Ammonchlorid das Aluminium als Aluminiumhydroxyd zur Ausfällung zu bringen; der Niederschlag trat allerdings erst im Laufe mehrerer Stunden auf. Daraus läßt sich schließen, daß wir es bei den organischen Aluminiumsalzen mit schwach komplexen Bindungen oder eventuell mit mittelstarken Komplexsalzen, keineswegs aber mit ausgesprochen stark komplexen Salzen zu tun haben. Freie Aluminiumionen werden mithin in wässerigen Lösungen bestimmt vorhanden sein.

Die Komplexsalzlösungen, die sich mit jedem beliebigen p_h-Wert durch Zusatz anderer Metallkationen darstellen ließen, wurden wie folgt gewonnen: Eine 0,1 n Aluminiumzitrat-, bezw. -tartratlösung wurde mit steigenden Mengen und zwar jeweilig so viel Kalilauge versetzt, daß fünf aufeinanderfolgende p_h-Werte erreicht wurden. Diese Lösungen wurden alsdann im Meßkolben mit redestilliertem Wasser zu einer 0,01 n Lösung ergänzt, und der p_h-Wert nochmals nachgeprüft. Die unter I in der Tabelle 7 gefundenen p_h-Werte sind die bei der zweiten Bestimmung, die unter II angeführten die nach 240 Stunden in derselben Lösung ermittelten Werte. Die zum Vergleich herangezogene Kaliumtartratlösung wurde auf die gleiche Weise aus einer 0,1 n Weinsäurelösung und Kalilauge hergestellt. Versuchsobjekt war *Elodea angustifolia*. Die Versuchsanordnung entsprach den schon früher hierüber gemachten Angaben.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen eine nahezu völlige Übereinstimmung zwischen beiden Reihen: Bei $p_h = 3{,}08$ hat das Aluminiumkomplexsalz eine etwas stärkere Wirkung als die

7.

Elodea angustifolia.

Art und Konzentration der Lösungen	p_h I. vorher	p_h II. nachher	24 St. P. | F.	72 St. P. | F.	120 St. P. | F.	192 St. P. | F.	240 St. P. | F.
0,01 n	3,08	3,08	8 | 8	— | 1	— | —	— | —	— | —
Kalium-	4,04	4,10	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +II	+ | +II
Aluminium-	5,06	5,20	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
Tartrat-	6,00	5,92	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
Komplex	7,02	7,10	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +

Kaliumtartratlösung. Wir führen das zur Hauptsache auf den nicht beständig gebliebenen p_h-Wert der Kaliumtartratlösung zurück. In den anderen Lösungen, deren p_h-Werte für die Blätter erträglich sind, zeigten sich selbst nach 10 Tagen keine Schädigungen. Diese Vorversuche lassen jedoch wegen des Zusatzes anderer Metallkationen noch keine eindeutigen Schlußfolgerungen über eine Aluminiumwirkung zu. Hierzu bedurfte es eingehenderer und umfassenderer Versuche, wie sie von uns im Sommer 1928 angestellt und im folgenden geschildert worden sind.

Die orientierenden Versuche mit komplexen Aluminiumsalzen hatten die Möglichkeit erwiesen, diese Lösungen mit jedem gewünschten p_h-Wert ohne Aluminiumhydroxydausfällung herzustellen. Zugleich konnte gezeigt werden, daß diese Lösungen in jedem Falle freie Aluminiumionen, wenn auch nicht in dem Maße wie die nicht komplexen Aluminiumsalzlösungen, enthalten. Es galt nun unsere Versuche so anzustellen, daß wir auch die etwaigen Wirkungen dieser geringeren Menge freier Aluminiumionen zu erfassen vermochten. Nachdem wir schon in früheren Versuchen die Ungiftigkeit der Aluminiumionen und ihren Antagonismus gegenüber den Wasserstoffionen erkannt hatten, schien es angebracht, auch bei diesen Komplexsalzversuchen die Aluminiumwirkung in analoger Weise zu erforschen, d. h. einerseits ihre Ungiftigkeit, andererseits ihren Wasserstoffionenantagonismus festzustellen. Dem stand nun als besondere Schwierigkeit entgegen, daß bei den Aluminiumkomplexverbindungen zwar die schädlichen p_h-Werte (d. h. Wasserstoffionen) ausgeschaltet worden, dafür aber andersartige Metallkationen neben den Aluminiumionen in diese Lösungen hineingekommen waren. Deshalb wurden neben den

Tabelle

Zeit: { 20. VIII. 28 bis 26. VIII. 28.
1. X. 28 bis 6. X. 28.

Versuchsobjekte	Art und Konzentration der Lösungen	p_h	24 St. P. | F.	48 St. P. | F.	72 St. P. | F.	96 St. P. | F.	120 St. P. | F.
Elodea densa	0,01 n K-Tartrat	3,30	9 | 9	8 | 8	8 | 8	6 | 7	5 | 6
	0,01 n K-Al-Tartr.-Kpl.		+ | +	+ | +	+ | +	+ | 9	+ | +
	0,006 n Al-Tartrat		+ | +	+ | +	+ | +	9 | 9	9 | 8
	0,01 n K-Tartrat	5,20	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
	0,01 n K-Al-Tartr.-Kpl.		+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
Hydrilla verticillata	0,01 n K-Tartrat	3,30	+ | +	9 | +	9 | 9	9 | 9	8 | 8
	0,01 n K-Al-Tartr.-Kpl.		+ | +	+ | +	+ | +	+ | 9	9 | 9
	0,006 n Al-Tartrat		+ | 9	9 | 8	+ | 9	9 | +	8 | 8
	0,01 n K-Al-Tartrat	5,20	+ | +	9 | +	+ | +	+ | +	+ | +
	0,01 n K-Tartrat		+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
Najas guadelupensis	0,01 n K-Tartrat	3,30	9 | 8	7 | 8	5 | 5	5 | 5	4 | 4
	0,01 n K-Al-Tartr.-Kpl.		8 | 9	9 | 9	8 | 8	9 | 9	7 | 6
	0,006 n Al-Tartrat		+ | 9	9 | 9	+ | 9	+ | 8	7 | 7
	0,01 n K-Tartrat	5,20	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
	0,01 n K-Al-Tartr.-Kpl.		+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
Vallisneria spiralis	0,01 n K-Tartrat	3,30	− | −	− | −	− | −	− | −	− | −
	0,01 n K-Al-Tartr.-Kpl.		8 | 8	7 | 7	5 | 5	2 | 2	2 | 1
	0,01 n K-Tartrat	5,20	+ | +II	+ | +	+ | +	+ | +II	9 | 9
	0,01 n K-Al-Tartr.-Kpl.		+ | +II	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +

Aluminiumkomplexsalzlösungen auch die Alkali- bezw. Erdalkalisalzlösungen der Wein- und Zitronensäure sowie zum Teil die entsprechenden, nicht mit anderen Kationen versetzten Aluminiumsalzlösungen auf ihre Wirkungen geprüft. Daneben mußte natürlich auch die Wasserstoffionenkonzentration Berücksichtigung finden, da nur ein der toxischen Schwelle der Wasserstoffionen entsprechender p_h-Wert den Aluminiumionen-Wasserstoffionenantagonismus deutlich hervortreten lassen konnte. Zur Erzielung nicht mehr schädigender Wasserstoffionenkonzentrationen wurden stärker konzentrierten Lösungen komplexer Aluminiumsalze die Hydroxyde der im Pflanzenreich weit verbreiteten Metallkationen K, Na, Ca oder Mg zugesetzt. Die Lösungen wurden in verschiedenen Konzentrationen und teilweise mit zwei p_h-Werten angewandt. Die

8.

Zeit: { 27. VIII. 28 bis 2. IX. 28.
8. X. 28 bis 14. X. 28.

Art und Konzentration der Lösungen	p_h	24 St. P. | F.	48 St. P. | F.	72 St. P. | F.	96 St. P. | F.	120 St. P. | F.
0,05 n K-Citrat	3,30	8 | 7	6 | 7	5 | 5	4 | 4	4 | 4
0,05 n K-Al-Citr.-Kpl.	3,30	9 | 9	+ | 9	9 | 9	9 | 9	8 | 8
0,025 n Al-Citrat	3,30	+ | 9	9 | 8	8 | 8	8 | 8	8 | 6
0,05 n K-Citrat	5,32	+ | 8	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
0,05 n K-Al-Citr.-Kpl.	5,32	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
0,05 n K-Citrat	3,30	9 | 9	6 | 6	4 | 4	4 | 4	4 | 4
0,05 n K-Al-Citr.-Kpl.	3,30	+ | 9	9 | +	+ | 9	+ | +	9 | 8
0,025 n Al-Citrat	3,30	+ | +	9 | 9	9 | 8	8 | 7	8 | 6
0,05 n K-Citrat	5,32	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
0,05 n K-Al-Citr.-Kpl.	5,32	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
0,05 n K-Citrat	3,30	3 | 2	2 | 3	3 | 3	2 | 2	— | 1
0,05 n K-Al-Citr.-Kpl.	3,30	9 | 9	8 | 8	8 | 8	8 | 7	5 | 5
0,025 n Al-Citrat	3,30	9 | +	9 | 8	8 | 8	8 | 7	7 | 7
0,05 n K-Citrat	5,32	+ | +	+ | +	+ | 9	+ | 9	9 | 9
0,05 n K-Al-Citr.-Kpl.	5,32	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
0,05 n K-Citrat	3,30	— | —	— | —	— | —	— | —	— | —
0,05 n K-Al-Citr.-Kpl.	3,30	1 | —	— | —	— | —	— | 1	— | —
0,05 n K-Citrat	5,32	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
0,05 n K-Al-Citr-Kpl.	5,32	+ | +	8 | 8	9 | 8	9 | 9	+ | 9

Konzentrationen der wein- und zitronensauren Salze mußten wegen der abweichenden p_h-Werte ihrer gleich konzentrierten Aluminiumverbindungen untereinander verschieden stark gewählt werden; dadurch gestatteten sie zugleich ein Urteil darüber, ob verschieden starke Konzentrationen wesentlich verschiedene Wirkungen hervorrufen.

Die Lösungen wurden analog dem bei den orientierenden Versuchen geschilderten Verfahren hergestellt: Zu einer mittelstark konzentrierten Salz- bezw. Säurenormallösung wurden die Hydroxyde der oben angeführten Metalle bis zur Erreichung des gewünschten p_h-Wertes hinzugefügt; alsdann wurden diese Lösungen mit redestilliertem Wasser bis zu den in den Tabellen 8, 9 und 10 angegebenen Konzentrationen verdünnt, und der p_h-Wert noch-

mals festgestellt. Bei den mit Kalium und Natrium hergestellten komplexen Aluminiumsalzlösungen wurde Kali- bezw. Natronlauge, bei den mit Kalzium bezw. Magnesium hergestellten dagegen Kalzium- bezw. Magnesiumoxyd vorsichtig und in geringen Mengen bis zur Erreichung des gewünschten p_h-Wertes zugesetzt. In jede Lösung kamen je 20 Blätter der in den Tabellen angegebenen Versuchsobjekte, so daß die Angaben für Plasmolyse und Farbstoffspeicherung einem Mittelwert aus je zwei Blättern entsprechen. Im übrigen war die Versuchsanordnung, wie die Nachprüfung der p_h-Werte, die Erneuerung der Lösungen usw., der früher beschriebenen analog. In der Tabelle 8 haben wir zunächst die Versuchsergebnisse der mit Kaliumhydroxyd dargestellten Aluminiumkomplexverbindungen wiedergegeben. Als Vergleichslösungen dienten gleichnormale Kaliumtartrat- bzw. Kaliumzitratlösungen; außerdem sind noch die Resultate einer, allerdings etwas schwächer konzentrierten, Aluminiumtartrat- bezw. -zitratlösung von gleichem p_h-Wert angeführt. Die Versuche sind mit zwei p_h-Werten durchgeführt worden, von denen der eine, gemessen an der Wirkung einer reinen Säure, im toxischen Schwellenbereich ($p_h = 3{,}30$), der zweite jedoch weit über diesen Bereich hinaus liegt ($p_h = 5{,}20$ bezw. $5{,}32$).

Was sagen uns nun bei einer vergleichenden Betrachtung die Ergebnisse dieser Versuche? Zunächst sehen wir, daß alle Versuchslösungen mit tiefen p_h-Werten größere Schäden verursachen als diejenigen mit hohen p_h-Werten. Bei den p_h-Werten 5,20 bezw. 5,32 macht sich aber, wie aus früheren Versuchen deutlich hervorgeht, die schädigende Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration bei einer Dauer des Bades von nur 120 Stunden noch nicht bemerkbar, und deshalb können bei diesen p_h-Werten — wenn wir von einer eventuellen Wirksamkeit des Moleküles als solchem absehen — nur die beiden Metallkationen Kalium und Natrium, sowie die Anionen Tartrat und Zitrat wirksam werden. Da aber eine schädigende Wirkung ausbleibt — die geringfügigen Schäden bei *Vallisneria* und *Najas* können gegenüber dem Allgemeinbilde nicht als schwere Schädigung bezeichnet werden —, kann man diese Faktoren auch nicht für die bei den tieferen p_h-Werten auftretenden Giftwirkungen verantwortlich machen; dies um so weniger, als in den Lösungen mit den höheren p_h-Werten mehr Kaliumionen vorhanden sind als in denen mit tiefem p_h-Wert — der höhere p_h-Wert wird ja gerade durch einen weiteren Zusatz von Kalilauge erreicht —, und die Anzahl der Aluminium-, Tar-

trat- und Zitrationen bei beiden p_h-Werten gleich ist. Die Giftwirkung des tieferen p_h-Wertes kann also nur durch die Wasserstoffionenkonzentration hervorgerufen worden sein.

Welche Faktoren werden nun in den Lösungen mit dem p_h-Wert 3,30 wirksam sein? Hier wirken, wie aus obigem hervorgeht, zunächst einmal die Wasserstoffionen und daneben die Kalium-, Aluminium-, Tartrat- und Zitrationen. Aus früheren Versuchen mit reinen Säuren wissen wir, daß die Wasserstoffionenkonzentration, die einem p_h-Wert 3,30 entspricht, in kurzer Zeit tödlich wirkt. Wenn dies jetzt nicht der Fall ist, so werden wir wiederum einen Wasserstoffionenantagonismus annehmen müssen. Dieser kann zur Hauptsache nur von den Metallkationen Kalium und Aluminium herrühren, weil das Anion ja auch in der „reinen" Säurelösung vorhanden ist, ohne dort einen erfaßbaren Antagonismus auszuüben. Es liegt nahe, anzunehmen, daß Kalium und Aluminium zusammen kräftiger antagonistisch wirken werden als einer der beiden Faktoren allein.

Unsere Befunde unterstützen diese Anschauungen. Ein Wasserstoffionenantagonismus des Kaliums wie auch des Aluminiums ist wahrscheinlich, wenn wir bedenken, daß eine „reine" Wein- oder Zitronensäurelösung von gleichem p_h-Wert in kurzer Zeit tödlich wirkt. Ein solcher Antagonismus konnte ja für das Aluminium auch schon durch unsere früheren Versuche belegt werden. Die Tatsache, daß die Kalium-Aluminiumkomplexsalzlösung in fast jedem Falle weniger toxisch wirkt als die Aluminium- bezw. Kaliumsalzlösung, deutet auf das Bestehen eines solchen Antagonismus hin. Diese Beobachtung leitet zu der allgemeinen Frage nach der Wirksamkeit der Aluminiumionen in komplexen Verbindungen über; wenn wir auch, wie auf S. 274 erörtert wurde, freie Aluminiumionen in den Lösungen komplexer Aluminiumverbindungen als vorhanden annehmen müssen, so könnte doch deren Zahl so gering sein, daß für sie eine physiologische Wirksamkeit nicht mehr in Betracht käme, daß also in den andere Metallkationen enthaltenden Aluminiumkomplexverbindungen diese antagonistischen Aluminiumwirkungen nur vorgetäuscht würden. Daß dies nicht der Fall ist, vielmehr freie Aluminiumionen auch in den komplexen Aluminiumverbindungen in genügend großer Zahl vorhanden sind, um nachweisbar antagonistisch gegen die Wasserstoffionen wirken zu können, geht für die Aluminiumtartrat- und zitratlösungen, die keine Zusätze enthalten, aus ihrem geringeren Schädigungsgrade als dem der entsprechenden Säuren hervor (vgl. Fig. 1).

Tabelle

Versuchsobjekte: *Elodea densa.*

Zeit	Art und Konzentration der Lösungen	p_H	24 St. P.	24 St. F.	48 St. P.	48 St. F.	72 St. P.	72 St. F.	96 St. P.	96 St. F.	120 St. P.	120 St. F.
3. IX. 28 —28. X. 28	0,01 n Ca-Tartrat	3,30	+	+	9	+	9	9	8	8	8	7
	0,01 n Ca-Al-Tartrat-Kpl.		+	+	+	9	9	9	9	7	7	7
	0,05 n Ca-Citrat	3,30	+	+	9	9	9	+	9	9	+	9
	0,05 n Ca-Al-Citrat-Kpl.		+	+	9	8	+	9	+	9	9	8
3. IX. 28 —28. X. 28	0,01 n Na-Tartrat	3,30	+	9	9	9	9	9	8	8	8	8
	0,01 n Na-Al-Tartrat-Kpl.		+	+	+	+	9	9	9	9	9	9
	0,05 n Na-Citrat	3,30	+	8	+	9	7	6	—	—	—	—
	0,05 n Na-Al-Citrat-Kpl.		9	8	9	+	+	9	9	9 II	9	9
3. IX. 28—28. X. 28	0,0008 n Weinsäure	3,30	+	+	4	4	—	—	—	—	—	—
	0,01 n Mg-Tartrat		6	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,01 n Mg-Al-Tartrat-Kpl.		+	+	+	9	9	8	9	8	9	9
	0,006 n Al-Tartrat		+	+	+	+	+	+	9	9	9	8
	0,0008 n Zitronensäure	3,30	8	8	—	1	—	—	—	—	—	—
	0,05 n Mg-Citrat		+	9	8	7	2	2	—	—	—	—
	0,05 n Mg-Al-Citrat-Kpl.		8	8	8	8	8	8	8	8	7	8
	0,025 n Al-Citrat		+	9	9	8	8	8	8	8	8	6

Für diejenigen Aluminiumkomplexsalze aber, die Zusätze anderer Metallkationen enthalten, läßt sich bei unserer Versuchsanordnung ein antagonistischer Aluminiumeinfluß aus einer Vergleichung der Wirkungen des komplexen Salzes mit dem aluminiumfreien des einfachen an Hand folgender Möglichkeiten herleiten, die sich freilich auf der Vorstellung aufbauen, daß die Schädigungen lediglich von den freien Ionen, dagegen nicht von den undissoziierten Molekülen ausgehen:

1. Das Komplexsalz kann stärker schädigen als das aluminiumfreie Salz; alsdann könnte diese Schädigung lediglich auf der Wirksamkeit der Aluminiumionen beruhen.

2. Es besteht kein Unterschied in der Wirkung des aluminiumfreien und des komplexen Salzes; alsdann würden die Aluminiumionen im Komplexsalz überhaupt keine Schädigung hervorrufen, was entweder mit einer ungenügenden Menge freier Aluminiumionen oder durch einen antagonistischen Kaliumeinfluß auf die Aluminiumionen erklärt werden könnte.

9.

Hydrilla verticillata.										*Najas guadelupensis.*									
24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.		24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.	
P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
+	+	+	+	9	+	+	9	9	9	+	+	+	+	9	9	+	9	9	9
+	+	+	+	+	9	+	+	9	+	+	+	+	+	+	+	+	9	9	+
+	+	+	+	9	+	+	9	9	+	+	+	+	+	9	+	9	9	8	8
+	+	9	+	+	+	+	9	+	9	+	+	+	+	+	+	+	+	9	+
+	9	9	8	6	6	3	3	—	—	6	4	1	-	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	9	9	9	9	9	7	8	+	9	8	8	7	6	6	6
9	9	9	9	7	6	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	9	+	+	9	9	+	9 II	9	9	9	9	9	9
9	9	2	1	1	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	+	+	9	9	+ II	—	1	—	—	6	4	4	4	6	4	6	4	4	2
+	9	9	8	+	9	9	+	8	8	+	9	9	9	+	9	+	8	7	7
6	7	4	4	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	+	+	9	8	8	3	3	1	—	3	2 II	1	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	9	9	9	8	8	8	8	8 II	8	8	8	8 II	8	7	8	7
+	+	9	9	9	8	8	7	8	6	9	+	9	8	8	8	8	7	7	7

3. Die Komplexverbindung wirkt weniger schädlich als das aluminiumfreie Salz. Die geringere Schädlichkeit müßte alsdann den Aluminiumionen bezw. dem Zusammenwirken von Aluminium- und Kaliumionen zugeschrieben werden.

Betrachten wir daraufhin unsere Versuchsergebnisse, so zeigen sich bei allen mit Aluminiumkomplexsalzen durchgeführten Versuchen und bei allen benutzten Versuchsobjekten die der letzten Annahme entsprechenden Befunde; d. h. die Aluminiumkomplexsalzlösungen wirken weniger giftig als die Alkali- und Erdalkalisalzlösungen. Es ergibt sich mithin der naheliegende Schluß, daß die Aluminiumionen auch in ihren noch andere Metallkationen enthaltenden komplexen Verbindungen entgiftend wirksam sind.

Auch eine antagonistische Beeinflussung giftig wirkender Metallionen durch Aluminium müssen wir annehmen. Als Unterlagen hierfür dienen uns die Versuche (Tab. 9), die mit Natrium- und Magnesium-Aluminiumkomplexsalzen angestellt wurden. In der gleichen Tabelle sind noch die Versuchsergebnisse mit Kalzium-

Tabelle

Zeit: 20. VII. 29—27. VII. 29. Versuchsobjekt:

Art und Konzentration der Lösungen	p_h	24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.		144 St.	
		P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
0,02 n Na-Tartrat	3,50	9	8	9	9	3	3	—	—	—	—	—	—
0,02 n Na-Al-Tartr.-Kpl.		+	9	9	+	+	+	9	8	9	8 II	8	8 II
0,02 n Mg-Tartrat		8	8	8	7	4	5	—	—	—	—	—	—
0,02 n Mg-Al-Tartr.-Kpl.		9	+	8	8	8	7	7	7	5	4	6	4

Aluminiumkomplexsalzen mitgeteilt. Die Versuche wurden nur bei einem p_h-Wert durchgeführt, weil sich bei den Lösungen mit Kaliumzusätzen die Ungiftigkeit des höheren p_h-Wertes schon hinreichend gezeigt hatte.

Wenn wir in der Tabelle 9 die Wirkungen einer 0,01 n Natriumtartrat- oder noch besser der gleichstarken Magnesiumtartratlösung mit der der Kaliumtartratlösung in Tabelle 8 vergleichen, sehen wir eine viel kräftigere Giftwirkung der beiden ersten Lösungen. Bei diesen scheint also überhaupt kein Antagonismus gegenüber der Wasserstoffionenkonzentration vorzuliegen, ja das Magnesium scheint sogar selbst giftig zu sein. Das tritt deutlich hervor, wenn man z. B. die Wirkungen der Magnesiumtartratlösung mit denen einer Weinsäurelösung von gleichem p_h-Wert vergleicht; bei der Magnesiumtartratlösung ist die Toxizität größer, als der Wasserstoffionenkonzentration entspricht. Sie kann nur auf dem Metallion beruhen. Wenn demgegenüber die Magnesium-Aluminiumkomplexsalzlösung eine ungleich geringere Giftwirkung aufweist als die Magnesiumtartratlösung, so wird man wohl, trotz der etwas geringeren Menge Magnesiumionen, die sich in der Magnesium-Aluminiumkomplexsalzlösung befinden, zu der Annahme gezwungen, daß die Aluminiumionen nicht nur den Wasserstoff-, sondern auch den Magnesiumionen gegenüber einen antagonistischen Einfluß geltend gemacht haben. Die gleiche Beobachtung können wir bei den Natriumtartrat- und zum Teil auch bei den Natrium- und Magnesiumzitratlösungen machen, wobei jedoch der Antagonismus des Aluminiums gegenüber dem Natrium und Magnesium nicht so scharf zutage tritt wie bei der Magnesiumtartratlösung, weil das Natrium nicht wie das Magnesium die Giftwirkung der

10.

Elodea densa.

Art und Konzentration der Lösungen	p_h	24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.		144 St.	
		P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
0,02 n Na-Citrat	3,50	8	8	7	6	1	—	—	—	—	—	—	—
0,02 n Na-Al-Citr.-Kpl.		+	+	9	+	8	8 II	8	7	8	7	7	6
0,02 n Mg-Citrat		8	8	7	8	5	4	2	—	—	—	—	—
0,02 n Mg-Al-Citr.-Kpl.		9	9	8	9	7	7	5	6	5	5 II	4	3

Wasserstoffionen noch erhöht, sondern selbst schon einen, allerdings verhältnismäßig geringen Antagonismus gegen die Wasserstoffionen zeigt. Bei den Kalziumsalzlösungen ist dagegen ein Unterschied zwischen den Wirkungen der einfachen und der Komplexsalze nicht zu bemerken. Das Kalzium wirkt ja an sich schon gegenüber den Wasserstoffionen so stark antagonistisch, daß eine weitere Verstärkung dieses Einflusses in den Kalzium-Aluminiumkomplexsalzlösungen nicht mehr in Erscheinung treten kann. Die Befunde der Tabelle 9 deuten darauf hin, daß die Aluminiumionen den Kalziumionen in bezug auf ihren Antagonismus nicht viel nachstehen.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden 10 Monate später für die Natrium- und Magnesiumtartratreihen unter den gleichen Versuchsbedingungen wiederholt. Um für beide Reihen gleiche Konzentrationen anwenden zu können, wurde der p_h-Wert etwas höher (p_h 3,50) gewählt. Versuchsobjekte waren *Elodea densa*, *Hydrilla verticillata* und *Najas guadelupensis*. Da die Versuche in allen Fällen das gleiche Ergebnis wie vorher zeitigten, sind in der Tabelle 10 nur die Befunde mit *Elodea densa* angeführt worden.

Bei diesen Versuchen zeigte sich trotz des höheren p_h-Wertes (3,50) eine um ein weniges stärkere Giftwirkung als bei den Versuchsreihen mit den p_h-Werten 3,30 und 3,25 (vgl. Tab. 9). Wir führen diese Erscheinung auf größere Empfindlichkeit der *Elodea densa* zurück, die im Gegensatz zu den früher gebrauchten Pflanzen aus dem Becken eines Warmhauses stammte und dort weniger Licht empfangen hatte. Das Grundsätzliche der Ergebnisse hat sich gleichwohl in keiner Weise geändert.

Tabelle

Versuchsobjekte:			*Elodea densa*				
Zeit	Art und Konzentration der Lösungen	p_h	24 St. P. | F.	48 St. P. | F.	72 St. P. | F.	96 St. P. | F.	120 St. P. | F.
19. XI. 28 bis 26. XI. 28	0,00009 n H_2SO_4	4,05	+ | +	+ | +	+ | +	+ | 9	8 | 8
	0,01 n K_2SO_4		+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
	0,01 n Na_2SO_4		+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | 9
	0,01 n $CaSO_4$		+ | +	+ | +	+ | +	+ | +	+ | +
	0,01 n $MgSO_4$		+ | +	9 | 8	8 | 8	8 | 7	8 | 8
	0,01 n $Al_2(SO_4)_3$		+ | +	+ | +	3 | 4	3 | 3	5 | 4
12. XI. 28 bis 18. XI. 28	0,00014 n H_2SO_4	3,85	+ | +	+ | +	9 | 9	3 | 3	1 | —
	0,05 n K_2SO_4		+ | +	+ | +	+ | +	8 | 9	1 | 1
	0,05 n Na_2SO_4		+ | +	+ | +	+ | 9	1 | 1	1 | —
	0,05 n $CaSO_4$		+ | +	+ | +	+ | +	— | —	— | —
	0,05 n $MgSO_4$		+ | +	9 | 9	9 | 8	9 | 9	9 | 9
	0,05 n $Al_2(SO_4)_3$		+ | +	9 | +	+ | 9	+ | 8	9 | 9

c) Versuche zur Feststellung der Intensität des Aluminium-Wasserstoffionenantagonismus unter Berücksichtigung des Wasserstoffionenantagonismus anderer Metallkationen.

Aus den vorhergehenden Versuchen wurde deutlich, daß die Wasserstoffionen, nicht die Aluminiumionen als der schädigende Faktor einer Aluminiumsalzlösung anzusehen sind, ja, daß das Aluminium gegenüber den Wasserstoffionen sogar eine entgiftende Wirkung auszuüben vermag. Es lag nunmehr nahe, zu untersuchen, wie stark dieser Antagonismus des Aluminiums ist, und welche Stellung diesem Metall beim Vergleich mit anderen Metallen von ähnlicher Wirksamkeit gegenüber den Wasserstoffionen zukommt. Nur solche Metallkationen, die allgemein in Pflanzen verbreitet sind, wurden für diese Versuche herangezogen, nämlich von den einwertigen Metallen Kalium und Natrium, von den zweiwertigen Kalzium und Magnesium. In jeder Versuchsreihe wurde neben den Salzen dieser Metallkationen auch wieder das dreiwertige Aluminium sowie die entsprechende freie Säure geprüft, um zugleich auch die Anionenwirkung feststellen zu können. Eine Versuchsreihe setzte sich mithin aus einer Normalsäure und dem Kalium-, Natrium-, Kalzium-, Magnesium- und Aluminiumsalz dieser Säure

11.

Hydrilla verticillata										*Najas guadelupensis*									
24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.		24 St.		48 St.		72 St.		96 St.		120 St.	
P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.	P.	F.
+	+	9	+	9	9	9	9	7	7	9	+	1	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+II	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+II
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+II	+	+II
+	+	9	9	+	9	8	7	5	5	+	+	+	9	9	9	9	8	8	8
+	+	+	+	9	8	9	8	8	8	+	+	9	9	8	9	5	7	1	—
+	+	+	+	8	9	8	7	5	3	+	+	+	+	+	+II	+	+	9	9II
+	+	9	8	8	8	7	7	1	2	5	3	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	9	+	+	+	+	7	7	7	7	—	—	—	—
+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+	7	7	8	8	3	—	—	—
+	+	+	+	+	+	5	3	2	—	+	+	+	+	+	+	+	+	9	9
+	+	9	8	8	8	2	2	—	1	9	9	8	8	9	8	8	7	2	—
+	+	+	+	+	+	9	9II	8	7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

zusammen. Die Versuche wurden mit fünf verschiedenen Säuren, nämlich mit Salz-, Salpeter-, Schwefel-, Wein- und Zitronensäure durchgeführt. Jede Reihe wurde außerdem in zwei p_h-Werten und mit je drei verschiedenen Versuchsobjekten, nämlich *Elodea densa*, *Hydrilla verticillata* und *Najas guadelupensis*, angesetzt. Die p_h-Werte ergaben sich aus unseren früheren Versuchen und wurden so gewählt, daß der schwächere p_h-Wert ungefähr dem mittleren Säureschwellenwert der benutzten Wasserpflanzen entsprach. Der ein wenig stärker wirkende p_h-Wert lag mit p_h 3,70 um p_h 0,15 tiefer als der schwächer wirkende mit dem p_h-Wert 3,85. Die Lösungen wurden in ähnlicher Weise, wie bereits in dem Abschnitt „Versuche mit komplexen Aluminiumsalzen“ mitgeteilt wurde, hergestellt. Da es sich bei den Salzen in den meisten Fällen um Neutralsalze handelte, hätte man zu ihren Lösungen, um darin die gewünschten p_h-Werte zu erreichen, einen Überschuß von Säure zugeben müssen. Um das zu vermeiden, wurde von den entsprechenden Normalsäuren ausgegangen, die mit Kali- bezw. Natronlauge oder Kalzium- bezw. Magnesiumoxyd bis zu dem gewünschten p_h-Wert vorsichtig abgesättigt wurden. Die Aluminiumsalzlösungen konnten natürlich nur durch geeignete Verdünnung stärker kon-

zentrierter Normalaluminiumsalzlösungen hergestellt werden, da eine Auflösung von metallischem Aluminium oder Aluminiumoxyd bis zu einem bestimmten p_h-Wert auf zu große Schwierigkeiten gestoßen wäre. Eine solche Darstellung der Aluminiumsalze kam auch schon deshalb nicht in Frage, weil wir es hier mit sauren Salzen zu tun haben und mithin ein im „Sauren" liegender p_h-Wert von vornherein gegeben war. Die Konzentrationen der übrigen Salzlösungen wurden nach den Konzentrationen der Aluminiumsalzlösungen bemessen; die Konzentrationen der Säuren mußten dagegen naturgemäß viel schwächer gehalten werden, weil sie eine ungleich stärkere elektrolytische Dissoziation als die Metallsalzlösungen aufweisen. Die Versuchsbedingungen waren den früher beschriebenen vollkommen analog. Es bleibt zu überlegen, welche wirksamen Faktoren die Lösungen enthalten und wie sich diese auswirken werden. In sämtlichen Einzellösungen werden sich drei Faktoren wirksam zeigen; das sind 1. die Metallkationen, 2. die Anionen und 3. die Wasserstoffionen. Innerhalb einer Versuchsreihe werden die letzten wegen des in allen Lösungen gleichen p_h-Wertes als gleichmäßig wirksam zu betrachten sein. Ebenso muß die Anionenwirkung eine gleichförmige sein, weil in allen Salzlösungen eine gleich große Anionenmenge vorhanden ist; bei den Säuren ist natürlich wegen deren schwächerer Konzentration die Zahl der Anionen geringer. Die Unterschiede in den Wirkungen solcher Lösungen sind also nur bei den Metallkationen zu suchen, wovon in allen Salzlösungen mit gleichem p_h-Wert äquivalente Mengen vorhanden sind. An späterer Stelle wird noch zu zeigen sein, daß den Anionen, verglichen mit der Giftwirkung der Wasserstoffionen, nur eine unbedeutende toxische Wirkung zukommt. Sehen wir nun hier, daß bei dem gleichen p_h-Wert eine Salzlösung weniger giftig als eine Säurelösung ist, so muß das Metallkation der Salzlösung im entgiftenden Sinne gegenüber den Wasserstoffionen wirksam gewesen sein. In unseren Versuchen können wir bei allen Metallsalzlösungen und allen Versuchsobjekten eine mehr oder minder starke Beeinflussung der „reinen" Säurewirkung durch die Metallkationen feststellen und demgemäß einen unmittelbaren Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus annehmen. Vergleichen wir nun die Wirkungen der Salzlösungen, die ein und denselben p_h-Wert haben, in einer Versuchsreihe oder für ein Versuchsobjekt, so können wir schon daraus einen Schluß auf die Stärke der Wirksamkeit des einzelnen Metallkations gegenüber den

Wasserstoffionen ziehen. Eindeutiger wird das Bild aber, wenn wir die Resultate der einzelnen Reihen zusammenfassen und in graphischer Darstellung wiedergeben. Wir können eine solche Zusammenfassung ohne weiteres durchführen, weil:

1. die p_h-Werte der beiden anorganischen und der beiden organischen Salzlösungen im Höchstfalle nur eine Differenz von p_h 0,15 aufweisen,
2. jeder Kurve das gleiche Metallkation zugrunde liegt,
3. die Anionen eine nur unwesentliche Rolle gegenüber der Wirksamkeit der Wasserstoffionen spielen,
4. alle Versuche im Prinzip die gleichen Ergebnisse zeigen.

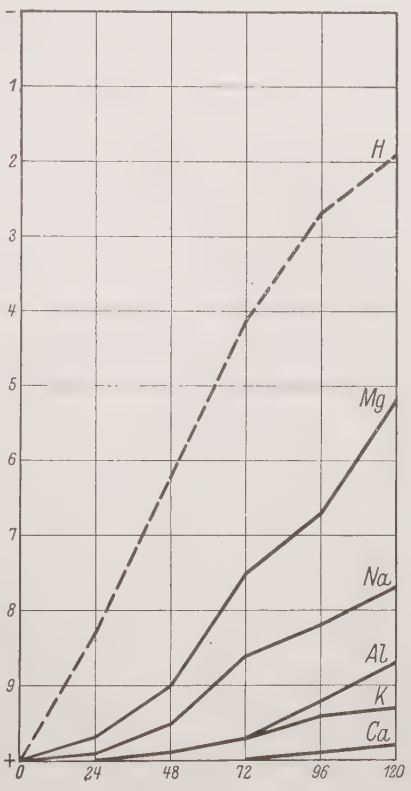

Fig. 6.

Die Mittelwerte für diese Kurven sind dadurch erhalten worden, daß sämtliche Werte, die für die Lösungen der Salze eines Metallkations bei gleicher Versuchsdauer gewonnen worden sind, addiert wurden und diese Summe durch die Anzahl der Versuchsreihen mal der Zahl der Versuchsobjekte dividiert wurde. Die Zahl der für jeden Punkt der Kurven benutzten Blätter beträgt mindestens 96; meistens ist sie aber noch größer, da den in der Fig. 6 angegebenen Punkten durchweg Mittelwerte aus zwei oder mehr nebeneinander ausgeführten Versuchen zugrunde liegen. Aus den Kurven (vgl. Fig. 6) ist ohne weiteres die Stärke der entgiftenden Wirkung der verschiedenen Metallkationen gegenüber den Wasserstoffionen zu ersehen. Auffällig ist, daß die Kationen Kalium und Kalzium den stärksten Wasserstoffionenantagonismus zeigen. Auch beim Aluminium ist dieser Antagonismus nicht gering; er erklärt uns vielleicht, warum Pflanzen, die auf sauren Böden gut gedeihen, häufig große Mengen Aluminium in ihren

Zellen aufspeichern. Dem Natrium und dem Magnesium kommt dagegen ein nur verhältnismäßig geringer Wasserstoffionenantagonismus zu. Daß die Kurve der Wasserstoffionenwirkung nicht bis zur Todesmarke (—) steigt, liegt einmal an der kurzen Dauer der Versuche, ferner an der verhältnismäßig geringen Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen. Eine kurze Versuchsdauer wurde aber gewählt, weil sich der Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus einwandfrei nur auf diese Weise klar erkennen läßt.

In der Tabelle 11 (S. 284) sind die Ergebnisse der Versuche mit Aluminiumsulfat bezw. den anderen Metallkationen-Schwefelsäureverbindungen wiedergegeben. Die Resultate sind, soweit niedrig konzentrierte Lösungen angewandt wurden, von den vorhergehenden verschieden. Wir sehen das am besten in der Versuchsreihe mit dem p_h-Wert 4,05, worin die Schwefelsäure bei *Elodea densa* und *Hydrilla verticillata* eine schwächere Giftwirkung ausübt als das Aluminiumsulfat. Ähnliches haben auch Conner und O. H. Sears (1922) bei Gerstenkulturen beobachtet. Bei *Najas guadelupensis* zeigt dagegen die Säure die größere Giftwirkung. Diese Tatsachen stimmen bei *Elodea densa* und *Hydrilla verticillata* völlig mit den früheren, in der Tabelle 6 wiedergegebenen Befunden überein. Auffallend ist auch die aus dem Rahmen unserer früheren Versuche herausfallende größere Toxizität der Kalziumsulfatlösungen. Sie wird uns aber vielleicht verständlich, wenn wir uns die Wirkungen der Versuchsreihen mit dem p_h-Wert 3,85 in Tabelle 11 näher besehen. Die Konzentrationen der Aluminiumsalzlösungen mußten hier sehr hoch gewählt werden, um wenigstens bis zu dem p_h-Wert 3,85 gelangen und dadurch für *Elodea densa* und *Hydrilla verticillata* einen kritischen Säureschwellenwert erreichen zu können. Infolgedessen sind aber auch bei den anderen Metallsalzlösungen die Konzentrationen so groß geworden, daß sie schädlich wirken, was sich eben auch bei Kalziumsulfat zeigt. Diese Schädigungen treten uns besonders stark in den mit ———— eingerahmten Werten entgegen, die wir für die Beurteilung eines Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus daher nicht gebrauchen können.

Im Verlaufe unserer Arbeit ist verschiedentlich auf eine gewisse geringere Giftwirkung der Anionen im Vergleich zu der der Wasserstoffionen hingewiesen worden. Um die etwa bestehenden Unterschiede zwischen den Einflüssen der verschiedenen Anionen studieren zu können, mußten die Wirkungen von Normalsäuren

mit gleichem p_h-Wert miteinander verglichen werden. Bei den Säurelösungen kommen als wirksame Faktoren nur die Wasserstoffionen und die Anionen in Frage; bei gleichem p_h-Wert konnten daher verschiedene Wirkungen solcher Lösungen nur von den einzelnen verschiedenen Säureresten herrühren. Versuchsobjekte waren *Elodea densa*, *Hydrilla verticillata* und *Najas guadelupensis*. Die bei der Behandlung mit Salz-, Salpeter-, Schwefel-, Wein- und Zitronensäure für p_h 3,70 gewonnenen Mittelwerte wurden dadurch erhalten, daß sämtliche Werte, die für die Säurelösungen eines Anions bei gleicher Versuchsdauer gewonnen worden sind, addiert und diese Summen alsdann durch die Anzahl der Versuchsobjekte dividiert wurden; das Resultat entspricht also dem mittleren Werte von 12 Blättern und ergibt einen Punkt einer Säurekurve. Der Verlauf der Kurven für die fünf verschiedenen Säuren ist in Figur 7 wiedergegeben.

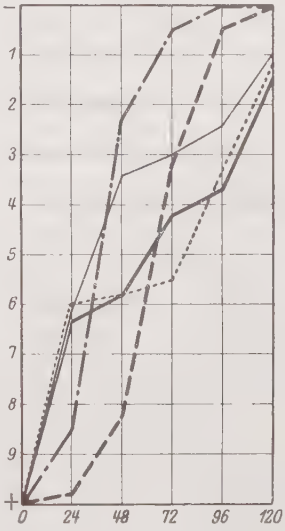

Fig. 7.

Bedeutung der Kurven:
Schwefelsäure,
Salpetersäure,
Salzsäure,
Weinsäure,
Zitronensäure.

Vergleichen wir die Kurven, so sehen wir, daß große Unterschiede zwischen der Wirksamkeit der einzelnen Säuren nicht bestehen. Alle Kurven streben in fast gleichem Maße steil der Todesmarke (—) zu und zeigen damit an, daß die spezifischen Wirkungen der Anionen weit hinter denen der Wasserstoffionen zurückbleiben. Ein Unterschied zwischen den beiden organischen und den drei anorganischen Säuren scheint lediglich darin zu bestehen, daß erstere anfangs einen schwächeren, alsdann aber einen stärkeren Einfluß zeigen als die anorganischen Säuren. Die Versuche konnten nicht alle zu gleicher Zeit angesetzt werden; in diesem Fall würden die Kurven infolge einheitlicheren Pflanzenmaterials wahrscheinlich noch enger beieinander verlaufen. Wenn aber trotzdem keine größeren Differenzen in den Säurewirkungen auftreten, so spricht das umsomehr für eine kräftigere Giftwirkung der Wasserstoffionen, hinter der die schwächere der einzelnen Anionen weit zurücktritt. Gegen die starke Toxizität der Wasserstoffionen wird sich daher in erster Linie der Antagonismus der

Metallkationen wirksam zeigen. Deshalb glauben wir mit Recht von einem zur Hauptsache bestehenden Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus gesprochen zu haben, dem sich aber vielleicht ein weiterer, jedoch kaum faßbarer Metallkationen-Anionenantagonismus anschließen mag.

Abschnitt III.

Diskussion der Ergebnisse.

Als wichtigstes Ergebnis unserer Untersuchungen glauben wir ansehen zu müssen, daß die Giftigkeit der Aluminiumsalzlösungen nicht auf den Aluminiumionen, sondern auf den infolge hydrolytischer Spaltung stets darin vorhandenen Wasserstoffionen beruht. Das ging daraus hervor, daß die Giftigkeit fast immer mit Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration zunahm. Die Aluminiumionen verstärken auch nicht die Giftigkeit der Wasserstoffionen; im Gegenteil, sie haben sogar eine entgiftende, also antagonistische, Wirkung gegenüber den Wasserstoffionen. Am besten ließ sich die Harmlosigkeit der Aluminiumionen an Komplexsalzen verfolgen, weil das Aluminium in solchen Verbindungen im Gegensatz zu den anorganischen Aluminiumsalzen selbst über den Neutralitätspunkt hinaus nicht ausfällt, so daß es mit Hilfe solcher Komplexsalze möglich wird, die Wirkung des Aluminiums ganz unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration zu studieren, die infolge der Hydrolyse in anorganischen Salzen stets sehr stört. Unsere Versuchsobjekte waren Blätter von submersen Wasserpflanzen; tödliche Schädigungen, die wir an dem Ausbleiben der Plasmolyse und der Speicherung von Methylenblau im Zellsaft, ferner an der Anfärbung der toten Kerne und des Plasmas mit diesem Farbstoff erkennen konnten, dienten als Kennzeichen der Giftwirkung, als ihr Grad die Zeitdauer, die bis zum Tode in den Lösungen verstrich.

Wenn wir auch nicht daran zweifeln, daß gleiches für Landpflanzen, z. B. auch für Kulturpflanzen, gilt, die in aluminiumhaltigen Böden wachsen, so bedürfen unsere Untersuchungen doch natürlich einer Ergänzung durch gleichartige Versuche an derartigen Objekten. Eine solche glauben wir schon in den Versuchen Bohlmanns (1926) erblicken zu dürfen, der, bei einer allerdings anderen Versuchsmethodik und Kulturgewächsen als

Versuchspflanzen für die Wirkungen der Aluminiumsalze, zu den gleichen Ergebnissen gekommen ist wie wir mit Wasserpflanzen.

Hiermit kann natürlich die Möglichkeit noch nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, daß nicht auch vom Aluminiumion gewisse physiologische Wirkungen auf Pflanzen ausgeübt werden, etwa eine Stimulation oder Hemmung des Wachstums und dergl., Wirkungen, die vielleicht selbst als ganz schwache Schädigungen gegenüber der Norm betrachtet werden müssen. Jedoch wird es recht schwer sein, exakt zu beweisen, daß solche schwachen Wirkungen von Aluminiumion selbst ausgehen, weil eben andere Faktoren, wie z. B. die Wasserstoffionen in den hydrolytisch sich spaltenden Aluminiumsalzen, nicht leicht ausgeschlossen werden können. Möglich, daß auch hier Komplexsalze aus den oben schon angeführten Gründen sich bei solchen Forschungen besonders gut bewähren werden. Diese Erwägungen waren mit einer der Hauptgründe, warum wir als ein Kennzeichen der Aluminiumsalzwirkungen zunächst einmal tödliche Schädigungen glaubten bevorzugen zu sollen.

Jedenfalls scheint es nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der Aluminiumwirkungen auf Pflanzen kaum mehr angängig, entsprechend der Kappenschen Hypothese (1925) der Austauschazidität die schädigenden Wirkungen saurer Böden, die man bei Kulturgewächsen beobachten kann, auf die durch Austausch frei werdenden Aluminiumionen zurückzuführen. Zu bedenken ist dabei zudem, daß diese frei gewordenen Aluminiumionen höchstwahrscheinlich doch mit den Humussäuren des Bodens Komplexsalze bilden werden, deren Unschädlichkeit wir bis zu hohen Konzentrationen besonders überzeugend nachweisen konnten. Eben die Möglichkeit der komplexen Bindung der Aluminiumionen im Boden war ein weiterer Grund, warum wir für unsere Untersuchungen auch Aluminiumkomplexsalze in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen haben.

Unsere Versuche zeigen, daß bei der gleichen Wasserstoffionenkonzentration Aluminiumsalzlösungen weniger toxisch wirken als die entsprechenden Säuren; eine Ausnahme bildeten dabei lediglich die schwach konzentrierten Aluminiumsulfatlösungen. Diese geringere Giftwirkung trat in fast gleichem Ausmaße bei einfachen und bei komplexen Aluminiumsalzlösungen in Erscheinung. Versuche mit Salzlösungen, die andere Metallkationen enthielten, zeitigten ähnliche Ergebnisse wie die Aluminiumsalzlösungen.

Außerdem ließ sich zeigen, daß die Anionen viel weniger giftig als die Wasserstoffionen sind. Das eben deutete auf einen, für die einzelnen Metallkationen verschieden großen Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus hin, in dem Sinne, daß die Metallkationen, darunter in nicht geringem Maße auch das Aluminiumion, die Wasserstoffionen entgiften.

Die grundlegenden Untersuchungen über einen solchen Ionenantagonismus verdankt man Loeb. Nach ihm sind es zur Hauptsache die Kationen, welche sich gegenseitig antagonistisch beeinflussen können. In gewissen Fällen soll freilich auch ein Anionenantagonismus vorhanden sein. Auch Kostytschew (1926) setzt sich für einen vorherrschenden Kationenantagonismus ein, wenn er sagt: „Auf die lebenden Zellen mit ihren negativ geladenen Eiweiß- und Lipoidkolloiden wirken namentlich die Kationen der Salze; auf den Antagonismus dieser Kationen übt das Anion dieser Salze fast gar keine Wirkung aus. Dies steht mit dem wichtigten Prinzip der Kolloidchemie im Einklang, laut welchem die Kolloide und die dieselben fällenden Ionen mit entgegengesetzten Ladungen geladen sein müssen“ (S. 255). Auch gegenüber den Wasserstoffionen zeigt sich die antagonistische Wirkung von Metallkationen. So stellte Brenner (1920) fest, daß die Protoplasten von Rotkohlepidermiszellen in Gegenwart von Kalziumchlorid sechsmal so viel Wasserstoffionen vertragen konnten als ohne dieses Salz. Auch Mevius (1927) konnte bei Gegenwart von Kalziumsalzen an wachsenden Wurzeln, Prianischnikow (1923) bei der roten Rübe sowie *Elodea canadensis* und Port (1925/26) an den Kronblättern von *Viola tricolor* Ähnliches feststellen.

Während sich alle diese Beobachtungen nur auf das Metallkation Kalzium beziehen, konnten wir in unseren Untersuchungen zeigen, daß ein derartiger Antagonismus gegenüber den Wasserstoffionen auch noch anderen Metallkationen zukommt. Die Stärke dieses antagonistischen Einflusses scheint für jedes Metallkation spezifisch zu sein. So zählt Kalzium ohne Zweifel zu den die Wasserstoffionen am stärksten beeinflussenden Metallkationen, während das ebenfalls zu den Erdalkalien und zweiwertigen Metallen gehörende Magnesium einen nur sehr geringen Wasserstoffionenantagonismus zeigt. Auch die Metallkationen Kalium und Natrium entgiften die Wasserstoffionen. In der Stärke des antagonistischen Einflusses steht das Kalium dem Kalzium nicht fern, während die Natriumkurve sich mehr der Magnesiumkurve nähert (vgl. Fig. 6). Aluminium steht in seiner

Wirksamkeit zwischen dem Kalium und dem Natrium; nach dem Verlauf seiner Kurve nähert es sich eher der Kalium- als der Natriumwirkung, so daß wir also dem Aluminium sogar ziemlich starke antagonistische Wirkungen zuzuschreiben haben.

Es erhebt sich nunmehr die Frage: Handelt es sich bei diesen Erscheinungen wirklich um einen Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus, und kann dieser Antagonismus einen Vergleich mit dem von Loeb gefundenen Kationenantagonismus aushalten? Höber (1926) definiert „die antagonistischen Wirkungen im exquisiten Sinne" dahin, „daß jedes Ion für sich bei bestimmter Konzentration in einer Richtung, beide zusammen aber bei derselben Konzentration in entgegengesetzter Richtung wirken" (S. 685). Nach dieser Definition dürften wir allerdings streng genommen unsere Befunde nicht als Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus bezeichnen; denn man wird nur sehr bedingt behaupten können, daß z. B. die Wasserstoffionen und die Kalziumionen in getrennten Lösungen in einer Richtung wirksam sind. Rubinstein (1928) hat nun darauf hingewiesen, daß „diese Definition des Ionenantagonismus sensu strictu keineswegs stichhaltig" ist. „Es gibt bekanntlich zahlreiche Antagonismuserscheinungen, die ihr nicht genügen, bei denen nämlich jede Komponente für sich nicht gleichsinnig wirkt" (S. 261). Da sich bei unseren Versuchen wie auch bei denen Brenners, Mevius', Prianischnikows und Ports unzweifelhaft eine Beeinflussung der Giftwirkungen der Wasserstoffionen durch Kalzium- bezw. durch weitere andere Metallkationen ergeben hat, werden wir doch wohl auch hier von einem Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus sprechen und diesen Antagonismus an den von Loeb entdeckten anschließen dürfen, da ja doch die Wasserstoffionen als Kationen viele andere Eigenschaften mit den Metallkationen teilen, so besonders den Sinn ihrer elektrischen Ladung. Gerade dieser wird ja doch in allen herrschenden Theorien über den Ionenantagonismus besondere Bedeutung beigemessen; den gleichnamig geladenen Ionen soll eine besonders große, gegenseitige, antagonistische Beeinflussung zukommen, während Kationen und Anionen als ungleichnamig geladene Ionen keinen Antagonismus zeigen.

Mit diesen Erwägungen sind wir zugleich der noch völlig unklaren Frage nach dem Mechanismus des Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus nähergekommen. Wenn auch zur Zeit wohl

kein Zweifel darüber bestehen kann, daß der Ionenantagonismus eine kolloidchemische Grundlage besitzt, so fehlt eine wohlbegründete Theorie des Ionenantagonismus doch noch völlig. Weder die auf chemischer noch die auf physikalischer Grundlage basierenden Theorien vermögen allen bisher gefundenen antagonistischen Erscheinungen gerecht zu werden. Es soll deshalb hier auch davon abgesehen werden, im Anschluß an unsere Ergebnisse auf diese Theorien einzugehen. Dagegen wollen wir es nicht unterlassen, auf eine Tatsache hinzuweisen, die vielleicht die Beeinflussung der Wasserstoffionen durch die Metallionen auf einfache Weise erklären könnte. Es darf wohl als bewiesen gelten, daß den Kalziumsalzen eine permeabilitätsvermindernde Wirkung zukommt. Andererseits konnte z. B. Mevius (1927) feststellen, daß einer Erhöhung der Azidität, also einer Vergrößerung der Wasserstoffionenkonzentration, eine Permeabilitätserhöhung parallel verläuft. Die permeabilitätserhöhende Wirkung der Wasserstoffionen könnte also durch die umgekehrte Wirkung des Metallkations Kalzium zurückgedrängt werden, und so könnte eine Schutzwirkung gegenüber den Wasserstoffionen zustande kommen. Ähnliches wie für Kalzium könnte vielleicht für andere Metallkationen, z. B. auch für das Aluminium, gelten, wofür ebenfalls eine permeabilitätsvermindernde Wirkung von Fluri, Szücs und Miesbach behauptet worden ist, ohne daß uns dies aber bewiesen scheint. Diese Permeabilitätserniedrigung müßte nach unseren Versuchen freilich soweit gehen, daß z. B. bei Gegenwart von Aluminium nur noch wenige und bei Gegenwart von Kalzium fast gar keine Wasserstoffionen mehr in das Innere der Zellen einzudringen und hier ihre Giftwirkung auszuüben vermöchten. Mag eine solche Annahme auch für Kalziumsalze auf Grund des Nachweises ihrer permeabilitätsvermindernden Wirkung ohne weiteres Geltung haben, so bereitet diese Erklärung doch Schwierigkeiten bei dem Kalium-Wasserstoffionenantagonismus. Wir mußten ja das Metallkation Kalium zwischen Kalzium und Aluminium einreihen (s. Fig. 6). Soll aber die Theorie für alle untersuchten Metallkationen gültig sein, so müßte auch für Kalium und selbst für das Natrium eine gewisse permeabilitätsvermindernde Wirkung angenommen werden. Die Alkalisalze sind aber durch zahlreiche Untersuchungen als permeabilitätsfördernde Stoffe erkannt worden. Hiernach bestünde also zwischen Kalzium (und Aluminium) auf der einen, Kalium und Natrium auf der anderen

Seite ein unverständlicher Gegensatz. Er deutet vielleicht doch darauf hin, daß für den Ionenantagonismus nicht nur ein Faktor chemischer oder physikalischer Art, sondern mehrere verantwortlich zu machen sind. Noch verwickelter vielleicht und daher schwerer verständlich liegen die Verhältnisse bei dem letzten der untersuchten Metallkationen, dem Magnesium. In unseren Versuchen zeigte es einerseits einen geringen Wasserstoffionenantagonismus; in einzelnen Fällen überstieg jedoch seine toxische Wirkung die der Wasserstoffionen. Wie läßt sich nun eine derartige Erscheinung mit unseren obigen Annahmen in Einklang bringen? Für das Magnesium hat sich bei allen Permeabilitätsversuchen immer wieder zeigen lassen, daß es verhältnismäßig schnell in das Innere der Zellen eindringt, und daß es in seiner Wirkung auf die pflanzliche Zelle zwischen die Alkalisalze einerseits und die Erdalkalisalze andererseits einzureihen ist. Bald neigt es mehr diesen, bald mehr jenen zu (Höber 1926). Wir müßten nun, wollten wir auch für die antagonistischen Wirkungen des Magnesiums die Annahme einer Permeabilitätsbeeinflussung in Anwendung bringen, folgern, daß es in allen den Fällen, in denen es seine antagonistischen Eigenschaften gegenüber den Wasserstoffionen zeigt, den Erdalkalisalzen zuneigt, in den, allerdings viel selteneren Fällen, in denen es sich giftiger als die Wasserstoffionen erweist, der Alkaliwirkung näher kommt.

Schließlich soll noch kurz auf die von den anderen Aluminiumsalzen abweichende Wirkung des Aluminiumsulfates eingegangen werden. Wir konnten ja feststellen, daß das Aluminiumsulfat in schwachen Konzentrationen mit hohem p_h-Wert stets eine stärkere Giftwirkung zeigte als in dem umgekehrten Falle. Diese geringere Toxizität der stärker konzentrierten Aluminiumsulfatlösungen versuchten wir mit der größeren Menge freier Aluminiumionen zu erklären, die in diesen Konzentrationen gegenüber den Wasserstoffionen wirksam werden (s. S. 270 ff.). Für die stärkere Giftwirkung der schwachen Aluminiumsulfatkonzentrationen können wir nach unseren Versuchsergebnissen nur die Wasserstoffionen verantwortlich machen; denn wenn die Aluminiumionen die Giftwirkungen der Wasserstoffionen noch erhöhten, müßte sich diese erhöhte Toxizität bei den stärkeren Aluminiumsulfatlösungen deutlicher als bei den schwächeren gezeigt haben.

Abschnitt IV.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Unsere Untersuchungen hatten zur Aufgabe, die Faktoren zu ermitteln, auf denen die Giftwirkungen der Aluminiumsalzlösungen beruhen. Als Versuchsobjekte dienten ausschließlich die Blätter submerser Wasserpflanzen, die für solche Salze recht empfindlich sind. Schädigungsgrad war die Zeitdauer, die vom Beginn der Salzeinwirkung bis zur Abtötung der Zellen verstreicht. Der Zellentod wurde stets auf doppelte Weise festgestellt: a) durch Ausbleiben der Plasmolyse mit $\frac{n}{2}$ Kalisalpeterlösung, b) durch Ausbleiben der Methylenblauspeicherung im Zellsaft, aber Blaufärbung der toten Kerne (und des Plasmas). Beide Kennzeichen zeigten durchweg so gute Übereinstimmung, daß sie sich ohne weiteres zur prozentualen Schätzung der abgetöteten Zellen verwenden ließen. Mit Hilfe dieser Kennzeichen sehr schwerer, tödlicher Schädigung konnten wir feststellen:

1. Wässerige Aluminiumsalzlösungen sind für Pflanzenzellen stark giftig. Da sie infolge hydrolytischer Spaltung stets sehr sauer sind, bedarf es besonders geleiteter Versuche, um festzustellen, ob die Giftwirkung von den Aluminium- oder von den Wasserstoffionen oder von beiden ausgeht.

2. Bei der gleichen Wasserstoffionenkonzentration besitzen die Aluminiumsalzlösungen nicht die gleiche, sondern eine geringere Toxizität als die zugehörigen „reinen“ Säurelösungen.

3. Eine solche geringere Giftwirkung zeigen sowohl die Lösungen nicht komplexer als auch die komplexer Aluminiumsalze. Die Verwendung von Komplexsalzen war besonders bedeutungsvoll, weil das Aluminium darin im Gegensatz zu den anorganischen Aluminiumsalzen selbst über den Neutralitätspunkt nicht ausfällt, so daß seine Wirkungen in solchen Lösungen ganz unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration verfolgt werden können.

4. Aus diesen Versuchen schließen wir, daß die Giftwirkung der Aluminiumsalze offenbar nicht von den Aluminium-, sondern allein von den Wasserstoffionen ausgeht. Entsprechend nahm die Giftigkeit der Lösungen mit Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration ausnahmslos zu.

5. Die geringeren Giftwirkungen der Aluminiumsalzlösungen gegenüber den Lösungen der zugehörigen „reinen“ Säuren (bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration) dürfte geradezu auf einem entgiftenden (also antagonistischen) Einfluß der Aluminiumionen gegenüber den Wasserstoffionen beruhen. Demnach sind also die Aluminiumionen nicht nur ungiftig, sondern haben darüber hinaus sogar eine entgiftende Wirkung.

6. Neben diesem Wasserstoffionenantagonismus zeigen die Aluminiumionen auch eine antagonistische Beeinflussung giftig wirkender Metallkationen, so z. B. des Magnesiums.

7. Andere Metallkationen, wie Kalzium-, Kalium-, Natrium- und z. T. auch Magnesiumionen, zeigen ein ähnliches, aber untereinander verschieden starkes, antagonistisches Verhalten gegenüber den Wasserstoffionen wie die Aluminiumionen, und zwar ließ sich folgende Metallkationenreihe aufstellen: Ca > K > Al > Na > Mg.

8. Wenn neben den Aluminiumionen auch noch Kalium- oder Kalziumionen vorhanden sind, so verstärkt sich die entgiftende Wirkung gegenüber den Wasserstoffionen additiv.

9. Die Anionen wirken dagegen nicht entgiftend auf die Wasserstoffionen. Ihre Giftwirkung ist, verglichen mit der der Wasserstoffionen, gering, und es bestehen zwischen den verschiedenen Anionen in bezug auf ihre toxischen Wirkungen keine wesentlichen Unterschiede.

10. Über den Mechanismus des Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus lassen sich noch keine sicheren Angaben machen. Vielleicht darf man annehmen, daß permeabilitätsvermindernde Metallkationen hierbei eine gewisse Rolle spielen; diese Annahme allein vermag jedoch nicht alle Erscheinungen des Metallkationen-Wasserstoffionenantagonismus zu erklären.

11. Eine Ausnahme zu 2. bilden lediglich Aluminiumsulfatlösungen; bei diesen wirken schwach konzentrierte Lösungen giftiger als stark konzentrierte. Die geringere Toxizität starker Aluminiumsulfatlösungen erklärt sich wahrscheinlich mit der in diesen Lösungen vorhandenen größeren Menge freier Aluminiumionen und der damit verbundenen stärkeren antagonistischen Wirkung gegenüber den Wasserstoffionen.

Wie weit unsere ausschließlich an Blättern submerser Wasserpflanzen erhaltenen Ergebnisse auf in Böden wurzelnde Landpflanzen, so z. B. auf unsere Kulturgewächse, übertragen werden dürfen, entzieht sich noch unserer Beurteilung. Immerhin sind

Untersuchungen, die Bohlmann auf Grund einer anderen Versuchsmethodik im Jahre 1926 veröffentlicht hat, bereits eine starke Stütze dafür, daß auch auf Landpflanzen das Aluminiumion in den Aluminiumsalzlösungen nicht als Gift wirkt, sondern daß die in solchen Lösungen auftretende Schädigungen allein auf ihrer Wasserstoffionenkonzentration beruhen. Alle diese Untersuchungen sprechen nicht zugunsten der Kappenschen Hypothese (1925), wonach die auf dem Wege des Austausches frei werdenden Aluminiumionen die Ursache der Pflanzenschädigungen in sauren Böden sein sollen. Allerdings bleibt immerhin die Möglichkeit offen, daß auch von den Aluminiumionen irgendwelche physiologischen Wirkungen, vielleicht selbst schwach schädlicher Art ausgehen, die infolge der hydrolytischen Spaltung der Aluminiumsalze in Wasser exakt zu erfassen freilich äußerst schwierig sein wird.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Botanischen Institut der Universität Bonn auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Fitting durchgeführt, dem ich für sein stetes Interesse und seine vielfachen Unterstützungen meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Auch der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, mit deren weitgehender Hilfe diese Arbeit nur möglich geworden ist, danke ich an dieser Stelle nochmals ergebenst. Zu aufrichtigem Danke bin ich ferner dem Oberassistenten des Institutes, Herrn Dr. Bode, sowie dem zweiten Assistenten, Herrn Dr. Schumacher, für ihre mannigfachen, stets gern erteilten Ratschläge verpflichtet.

Bonn, Botanisches Institut der Universität.

Literaturnachweis.

1. Blair, A. W. und Prince, A. L., The relation of soil reaction to active aluminium. Soil Science, 1927, **24**.
2. Bohlmann, H., Über die angeblich „giftige" Wirkung des Aluminiumions auf das Pflanzenwachstum. Jena 1926.
3. Brenner, W., Über die Wirkung von Neutralsalzen auf die Säureresistenz, Permeabilität und Lebensdauer der Protoplasten. Ber. d. Deutsch. Bot. Gesell., 1920, **38**.
4. Conner, S. D. und Sears, O. H., Aluminium salts and acids at varying hydrogenion concentrations, in relation to plant growth in water cultures. Soil Science, 1922, **13**.

5. von Faber, F. C., Untersuchungen über die Physiologie der javanischen Solfatarenpflanzen. Flora 1925, **118/119**.
6. Fitting, H., Untersuchungen über die Auslösung von Plasmaströmung. Jahrb. f. wiss. Bot., 1925, **64**.
7. — Untersuchungen über Chemodinese bei *Vallisneria*. Ebenda, 1927, **67**.
8. Fluri, M., Der Einfluß von Aluminiumsalzen auf das Protoplasma. Flora, 1909, **99**.
9. Haas, A. R. C. und Reed, H. S., Significance of traces of elements not ordinarity added to culture solutions for growth of young orange trees. Bot. Gaz., 1927, **83**.
10. Hardy, F., The rôle of aluminium in soil infertility and toxicity. Journal of agr. science, 1926, **16**.
11. Höber, R., Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. Leipzig 1926.
12. Kappen, H., Über die Bedeutung der Aziditätsformen der Böden für das Löslichwerden schwerlöslicher Phosphate. Zeitschr. f. Pflz. Ernähr. u. Düng., 1925, IV.
13. Kostytschew, S., Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. Berlin 1926, I.
14. Austen and Langworthy, The occurence of aluminium in vegetable products, animal products and natural waters. London 1904.
15. Line, J., Aluminium and acid soils. Journal of agr. science, 1926.
16. Mevius, W., Kalziumion und Wurzelwachstum. Jahrb. f. wiss. Bot., 1927, **66**.
17. — Weitere Beiträge zum Problem des Wurzelwachstums. Ebenda, 1928, **69**.
18. McLean, F. T. und Gilbert, B. C., The relative aluminium tolerance of crop plants. Soil Science, 1927, **24**.
19. Michaelis, L., Praktikum der physikalischen Chemie. Berlin 1926.
20. Miesbach, G., Plasmolytische Auswirkungen durch Aluminiumsalze. Protoplasma, 1928, **3**.
21. Pfeffer, W., Über die Aufnahme von Anilinfarben in lebende Zellen. Untersuch. a. d. bot. Inst. z. Tübingen, 1886, **2**.
22. Port, J., Über die Wirkung der Neutralsalze auf das Durchdringen der H- und OH-Ionen durch das Pflanzenplasma. Biochem. Zeitschr., 1925/26, **166**.
23. Prianischnikow, D., Zur Frage über die Bedeutung des Kalziums für die Pflanze. Ber. d. Deutsch. Bot. Gesell., 1923, **41**.
24. Pringsheim, E. G., Über Plasmolyse durch Schwermetallsalze. Beihefte z. bot. Zentralbl., 1924, **41**.
25. Rothert, W., Das Verhalten der Pflanzen gegenüber dem Aluminium. Bot. Zeitung, 1906.
26. Rubinstein, D. L., Das Problem des physiologischen Ionenantagonismus. Protoplasma, 1928, **4**.
27. Sommer, A. L., Studies concerning the essential nature of aluminium and silicon for plant growth. Univ. Calif. Publ. Agr. Science, 1926, **5**.
28. Stoklasa, J., Über die Verbreitung des Aluminiums in der Natur und seine Bedeutung beim Bau und Betriebsstoffwechsel der Pflanzen. Jena 1922.
29. Szücs, J., Experimentelle Beiträge zu einer Theorie der antagonistischen Ionenwirkungen. Jahrb. f. wiss. Bot., 1913, **52**.
30. — Über einige charakteristische Wirkungen des Aluminiumions auf das Protoplasma. Ebenda, 1913, **52**.

Lebenslauf

Geboren am 17. August 1899 zu Remagen (Kreis Ahrweiler) als Sohn des staatl. Oberlandmessers Franz Josef Brambring und seiner Frau Elisabeth geb. Stiefermann, katholischer Konfession, wandte ich mich nach erlangter Primareife im Frühjahr 1916 dem Apothekerberufe zu. Meine Praktikantenzeit wurde im Frühjahr 1918 durch den Kriegsdienst unterbrochen. Im Dezember des gleichen Jahres wurde ich von der Westfront entlassen, legte im Herbst 1919 mein pharmazeutisches Vorexamen und nach halbjähriger Assistententätigkeit in der Adler-Apotheke in Bonn sowie dem entsprechenden viersemestrigen Studium an der Universität Bonn mein pharmazeutisches Staatsexamen ab. Auf Grund des in dem pharmazeutischen Staatsexamen erzielten Prüfungsergebnisses zum Studium der Nahrungsmittelchemie berechtigt, studierte ich, nachdem ich zuvor ein weiteres halbes Jahr in der Hansa-Apotheke in Köln Assistent war, Nahrungsmittelchemie an der Universität Bonn und legte dortselbst im Sommer 1925 mein Staatsexamen als Nahrungsmittelchemiker ab. Zur Erlangung meiner Approbation als Apotheker war ich weitere $1^1/_2$ Jahre Assistent in der Hansa-Apotheke in Köln. Im Frühjahr 1927 wandte ich mich dem botanischen Studium zu und war in den letzten sechs Semestern unter Leitung von Herrn Professor Dr. Fitting vornehmlich mit physiologisch-chemischen Arbeiten beschäftigt. Im Herbst 1929 erwarb ich als humanistischer Extraneer vor einer Prüfungskommission in Euskirchen mein Reifezeugnis.

Ferdinand Brambring.